

Korroosion ja korroosioneston historia

Jari Aromaa



Korroosion ja korroosioneston historia

Jari Aromaa

Aalto-yliopiston julkaisusarja
TIEDE + TEKNOLOGIA 9/2013

© Jari Aromaa

ISBN 978-952-60-5286-1 (printed)

ISBN 978-952-60-5287-8 (pdf)

ISSN-L 1799-487X

ISSN 1799-487X (printed)

ISSN 1799-4888 (pdf)

<http://urn.fi/URN:ISBN:978-952-60-5287-8>

Unigrafia Oy
Helsinki 2013

Tekijä

Jari Aromaa

Julkaisun nimi

Korroosion ja korroosioneston historia

Julkaisija Kemian tekniikan korkeakoulu**Yksikkö** Materiaalitekniikan laitos**Sarja** Aalto-yliopiston julkaisusarja TIEDE + TEKNOLOGIA 9/2013**Tutkimusala** Korroosio**Tiivistelmä**

Korroosio on yksi mekanismeista, joilla materiaalit kuluvat ja tuhoutuvat. Korroosio on tapahtumasarja, jossa metalli reagoi ympäristönsä kanssa muodostaen erilaisia yhdisteitä. Korroosio on määritelty fysikaalis-kemialliseksi reaktioksi metallin ja sen ympäristön kanssa, joka aiheuttaa muutoksia metallin ominaisuuksiin ja joka voi johtaa metallin, sen ympäristön tai teknisen järjestelmän, johon ne kuuluvat, toiminnan merkittävään heikentymiseen. Kaikki metallit kärsivät korroosiosta, ja metalliesine jossakin käyttötarkoituksessa on vain väliaikainen olotila. Korroosiolla voidaan tarkoittaa esimerkiksi korroosioreaktioita, muutoksia materiaalin pinnalla tai esineen tai rakenteen tuhoutumista. Korroosion teoreettisia selityksiä on ollut antiikin ajoista saakka useita, ja niistä jokaisella on yhtymäkohtia nykyisiin sekapotentialiteoriaan ja passivoitumiseen. Väittely korroosion teoreettisesta taustasta kesti lähes 200 vuotta Lavoisierin hapen aiheuttamasta korroosiosta 1700-luvun lopulta Wagnerin ja Traudin sekapotentialiteorian uuteen tulemiseen 1950-luvulla. Korroosion teorian hahmottuminen ja hyväksyntä kesti kauan, koska eri näkemykset kattoivat kukin vain osan koko korroosioilmiöstä. Käytännön ratkaisuja havaittuihin korroosio-ongelmiin kehitettiin nopeammin kuin teoreettinen näkemys ehti muotoutua. Vasta sähkökemiallisten reaktioiden ja sekapotentialiteorian hyväksyminen antoi työkalut korroosioneston ja sen menetelmien tieteelliseen tutkimukseen. Tämä muutos ajattelutavassa tapahtui eri puolilla maailmaa pikku hiljaa 1930-1950-lukujen aikana. 1960-luvulla korroosion sähkökemiallinen mekanismi oli vakiinnuttanut asemansa.

Avainsanat korroosio, korroosionesto, korroosion teoria, korroosionmuodot**ISBN (painettu)** 978-952-60-5286-1**ISBN (pdf)** 978-952-60-5287-8**ISSN-L** 1799-487X**ISSN (painettu)** 1799-487X**ISSN (pdf)** 1799-4888**Julkaisupaikka** Helsinki**Painopaikka** Helsinki**Vuosi** 2013**Sivumäärä** 308**urn** <http://urn.fi/URN:ISBN:978-952-60-5287-8>

SISÄLLYSLUETTELO

1	JOHDANTO.....	7
2	KORROOSIO ERI AIKAKAUSINA	10
	2.1 Metallien teknologia.....	11
	2.2 Tekniikan kehittyminen ja korroosio.....	20
3	SÄHKÖKEMIAN KEHITTÄMINEN	47
	3.1 Metallien jalousteet.....	50
	3.2 Sähkökemialliset reaktiot.....	54
	3.3 Virtalähteet.....	61
	3.4 Sähkösaostus.....	64
	3.5 Metallien valmistus	69
4	KORROOSION TEORIAN MUOTOUTUMINEN.....	72
	4.1 Flogiston-teoria	74
	4.2 Happikorroosio teoria	75
	4.3 Happojen aiheuttama korroosio.....	81
	4.4 Vetyperoksiditeoria.....	88
	4.5 Elektrolyttinen korroosio teoria	89
	4.6 Kolloiditeoria.....	93
	4.7 Biologinen teoria	94
	4.8 Sekapotentiaaliteoria.....	97
	4.9 Passivoituminen	105
	4.10 Korkealämpötilakorroosion teorian	118
	4.11 Korroosion muodot.....	127
	4.11.1 Galvaaninen korroosio.....	130
	4.11.2 Pistekorroosio.....	135
	4.11.3 Rakokorroosio	138
	4.11.4 Valikoiva liukeneminen	141
	4.11.5 Raerajakorroosio	144
	4.11.6 Eroosiokorroosio.....	146
	4.11.7 Jännityskorroosio.....	151
	4.11.8 Korroosioväsyminen	155
	4.11.9 Vetyhauraus	157
5	KORROOSIONESTON KEHITTÄMINEN.....	160
	5.1 Maalaus	162
	5.2 Katodinen suojaus.....	170
	5.3 Materiaalit	178
	5.4 Metallipinnoitteet	187
	5.5 Muita pinnoitusmenetelmiä.....	194
	5.6 Ympäristön muuttaminen.....	198
	5.7 Inhibiittit.....	204
	5.8 Korroosiotutkimuksen menetelmät	209
	5.8.1 Korroosiotutkimusten luotettavuus.....	211
	5.8.2 Ilmastollinen korroosio.....	214
	5.8.3 Sähkökemialliset mittaukset	217
	5.8.4 Korroosiomittausten standardointi	219
	5.9 Korroosion seuranta.....	222
6	TEKNOLOGISIA TARINOITA	226
	6.1 Metallivuoratut pohjat laivoissa.....	226
	6.2 Hajavirtakorroosio	229
	6.3 Jännityskorroosion yllätykset.....	231
	6.4 Ruostumaton teräs.....	237
	6.5 Stop that corrosion!	242

6.6	Kuumasinkitys ei suojaakaan.....	246
6.7	Kattilakorroosio	248
6.8	Teräksen hiilenkato.....	252
7	NYRKKISÄÄNNÖISTÄ.....	254
8	VALIKOITUJA MERKKIHENKILÖITÄ.....	260
8.1	Sir Humphry Davy.....	260
8.2	Michael Faraday	261
8.3	Walther Nernst.....	264
8.4	Julius Tafel.....	265
8.5	Fritz Haber	267
8.6	Guy Dunstan Bengough.....	270
8.7	Ulick R. Evans	271
8.8	Frank Newman Speller.....	273
8.9	Carl Wagner.....	274
8.10	Herbert H. Uhlig	274
8.11	Marcel Pourbaix.....	275
9	YHTEENVETO	277
10	KIRJALLISUUSVIITTEET	280

LIITE 1, KORROOSION TEORIAN JA
KORROOSIONESTOMENETELMIEN KEHITTÄMISEN AIKAJANA

1 Johdanto

Korroosio on yksi mekanismeista, joilla materiaalit kuluvat ja tuhoutuvat. Korroosio on tapahtumasarja, jossa metalli reagoi ympäristönsä kanssa muodostaen erilaisia yhdisteitä. Standardi SFS-EN ISO 8044 ”Metallien ja metalliseosten korroosio. Termit ja määrittelyt” määrittelee korroosion seuraavasti: ”Fysikaalis-kemiallinen reaktio metallin ja sen ympäristön kanssa, joka aiheuttaa muutoksia metallin ominaisuuksiin ja joka voi johtaa metallin, sen ympäristön tai teknisen järjestelmän, johon ne kuuluvat, toiminnan merkittävään heikentymiseen”. Termiä ”korroosio” ei rajata vain metalleihin, vaan sitä käytetään myös muovien, keraamien, betonin ym. tuhoutumisesta ympäristön vaikutuksesta. Korroosio on siis teknologiaan liittyvä alue, joka käsittelee materiaaleja, ympäristöjä ja niiden vuorovaikutusta ja jonka painotus on teknisten ratkaisujen toiminnan varmistamisessa. Tässä kirjallisuustutkimuksessa esitetään katsaus poikkitieteellisen tekniikan alan teorian ja ajattelutapojen kehitymisestä nykytilaansa.

Metallien taipumus syöpyä on tunnettu varmasti yhtä kauan kuin ihmis-kunta on hyödyntänyt metalleja. Jalometallien taipumus muuttaa väriään varsinkin käsittelyn jälkeen ja patsaiden patinoituminen ovat ilmeisesti vanhimpia esimerkkejä korroosiosta, ja niissä korroosio aiheutti lähinnä esteettisiä haittoja. Korroosio alkoi aiheuttaa ongelmia teknisissä ratkaisuissa jo 1400–1600-luvuilla. Korroosion vaarallisia vaikutuksia ei havaittu ennen kuin metalleja alettiin käyttää runsaasti rakenteisiin, koneisiin ja laitteisiin. Korroosion yleistyminen ja korroosionestomenetelmien kehittämisen alku ajoittuvat toiseen teolliseen vallankumoukseen 1850-luvulta alkaen. 1800-luvun lopussa oli jo havaittu, että yhteiskunnan teollistuminen oli muuttanut korroosioympäristöjä. Korroosionkestävyyteen ja korroosionestoon oli kiinnitettävä enemmän huomiota, koska esimerkiksi teräs ei enää kestänyt fossiilista polttoaineista tulevien rikkidioksidin ja hiilidioksidin aiheuttamaa hapanta ympäristöä.

Korroosion aiheuttamat ongelmat ovat enimmäkseen materiaali-, kun-nossapito- ja seisokkikustannuksia. Tärkeitä seikkoja ovat myös työturvallisuus, ympäristötekijät ja luonnonvarojen hyväksikäyttö säästävän teknologian periaatteiden mukaan. Jo 1900-luvun alkupuolella oltiin huolestuneita rautamalmien riittävyydestä, koska teräksen tuotanto kasvoi voimakkaasti

ja yhä suurempi osa teräsrakenteista tuhoutui korroosion takia. Yhdysvalloissa vuosina 1999–2001 tehdyn arvion mukaan suorat korroosiokustannukset olivat 3,2 % bruttokansantuotteesta ja epäsuorat ainakin yhtä suuret [1]. Vakavia onnettomuuksia, joissa korroosio on ollut merkittävä tekijä, ovat olleet muun muassa Silver Bridge -sillan romahtaminen Yhdysvalloissa 1967, Flixborough'n tehdasräjähdys Iso-Britanniassa 1975, Berliinin kongressihallin katon romahtaminen 1980, Bhopalin kemiantehtaan kaasuvuoto Intiassa 1984, Aloha Airlinesin Boeing 737 -matkustajakoneen katon irtoaminen 1988, Guadalajaran viemäriräjähdys Meksikossa 1992, Seongsu-sillan romahtaminen Soulessa 1994, säiliöalus *Erikan* katkeaminen myrskyssä Ranskan rannikolla 1999 ja Alaskan öljyputkiston vuodot 2006.

Korroosio on yleensä sähkökemiallisista reaktioista aiheutuva ilmiö. Korroosion taustalla vaikuttavista tekijöistä kehitettiin useita teorioita, kunnes 1930–1940-luvuilla yhdistettiin tärkeät peruskäsitteet sekapotentialiteoria ja passivoituminen, ja erilaiset korroosiot teoriat saatiin sovitettua yhteen. Korroosion ja korroosioneston kehittyminen on useiden muiden tieteiden tavoin ollut kokoelma oikeita arvauksia, vääriä arvauksia, hylättyjä tai unohtuneita oikeita tuloksia, yleisen hyväksynnän saaneita vääriä tuloksia, ristiriitaisia tuloksia jne. Nykyisen korroosiotietämyksen perusteet ovat kehittyneet noin 150 vuoden aikana 1800-luvun alusta 1900-luvun puoliväliin. Tänä aikana on usein ollut vallalla vain yksi, ainoana totuutena pidetty käsitys, jolloin siitä poikkeavia oikeitakaan teorioita ei hyväksytty.

Korroosion tieteellinen perusta alkoi hahmottua kun englantilainen Ulick R. Evans kirjoitti vuonna 1924 ensimmäisen korroosion oppikirjan *Metallic Corrosion*. Samaan aikaan julkaistiin myös yhdysvaltalaisen Frank N. Spellerin toimittama korroosionestomenetelmiin keskittynyt *Corrosion Causes and Prevention – an Engineering Problem* (1926). Tämän jälkeen julkaistiin pääasiassa erilaisia käsikirjoja ja referenssiteoksia, kunnes Evans julkaisi 1948 uuden oppikirjaksi tarkoitetun teoksensa *An Introduction to Metallic Corrosion*. Tässä kirjassa yhdistettiin kokonaisuudeksi kemiallinen ja sähkökemiallinen hapettuminen, korroosioympäristön ja metallin rakenteen vaikutus sekä passivoituminen. Samana vuonna ilmestyi Yhdysvalloissa taas rinnalle käytännön korroosionestoon keskittynyt kirja, Herbert H. Uhligin toimittama *Corrosion Handbook*. Saksassa Fritz Tödt toimitti vastaavanlaisen käsikirjan *Korrosion und Korrosionsschutz* 1955. Ensimmäinen suomenkielinen korroosion käsikirja oli professori M.H. Tikkasen toimittama Kemian Keskusliiton julkaisu numero 23 *Korroosio ja sen estäminen*, joka ilmestyi vuonna 1960 ja joka oli alkulauseen mukaan tarkoitettu ”eräänlaiseksi korroosioaapiseksi”.

Korroosion historiasta on kirjoitettu lyhyitä kuvauksia, joista ensimmäiset ovat 1900-luvun puolivälistä. Ensimmäinen katsaus on U. R. Evansin kirjassa *An Introduction to Metallic Corrosion* vuodelta 1948. Sama katsaus on myös teoksen myöhemmissä painoksissa. Vuonna 1951 W. Lynes kokosi kirjallisuusluettelon, joka julkaistiin lehdessä *Journal of the Electrochemical Society* [2]. Lynesin artikkelissa on lueteltu kronologisessa järjestyksessä artikkeleita vuosilta 1790–1939, jotka liittyvät korroosion teorian ja korroosioneston kehittymiseen. Lynesin kirjallisuusluettelossa viitataan artikkelin esittämään ideaan eikä artikkelin nimeen ja sen perusteella voi seurata teoreettisten käsitysten kehittymistä. J.H. Morgan kuvasi kirjassaan *Cathodic Protection* vuodelta 1955 korroosioneston kehittymistä katodisen suojauksen kannalta [3]. Tödtin toimittamassa kirjassa *Korrosion und Korrosionsschutz* samalta vuodelta on mukana kappale korroosion historiasta [4]. W. von Baeckmann on myös tarkastellut korroosion ja katodisen suojauksen historiaa 1971 [5]. Evansin ja von Baeckmannin kuvaukset yhdistettyinä muistikuiin edesmenneiden Teknillisen korkeakoulun professorien Matti H. Tikkasen ja Seppo Yläsaaren kertomuksista antoivat kipinän tämän historiakatsauksen kirjoittamiseen.

Tässä kirjallisuuskatsauksessa on hyödynnetty paljon vanhaa materiaalia erilaisista sähköisistä arkistoista. Alkuperäisissä 1800-luvun ja 1900-luvun alkupuolen lähteissä käytetty terminologia käsittää termejä, joita nykyään ei käytetä tai joiden merkitys on tuolloin ollut jotakin muuta kuin nykyään. Näitä on erityisesti luvuissa 4 ja 5. Epämääräisiltä vaikuttaneet ilmaisut on pyritty kirjoittamaan lainausmerkkeihin joko alkuperäisellä kielellä tai käännöksenä.

Tätä vapaa-ajan harrastetta on tukenut Teknillisen korkeakoulun tukisäätiö, mistä suuret kiitokset.

2 Korroosio eri aikakausina

Vanhin tunnettu kirjallinen maininta korroosiosta on ilmeisesti kreikkalaiselta filosofilta Platonilta (427–347 eKr.). Platon ei pyrkinyt selvittämään korroosion syitä, vaan ainoastaan selittämään ruosteen ilmestymisen siihen aikaan vallinneen ajatusmaailman mukaan. Kreikkalaisessa filosofiassa oli tuolloin neljä alkuainetta, maa, vesi, ilma ja tuli, ja ruoste käsitettiin metallista ulos pyrkiväksi maaksi. Platon ei siis ollut ajatuksissaan pohjimmiltaan väärässä, mutta korroosiotutkimus juuttui tälle tasolle noin 2000 vuodeksi [4]. Georgius Agricola esitti vielä vuonna 1546 teoksessaan *De Natura Fossilium* saman näkemyksen [5]¹.

Roomalaiset Marcus Vitruvius Pollio (noin 75–15 eKr.) ja Plinius vanhempi (23–79 jKr.) ovat kirjoittaneet korroosion esiintymisestä. Heidän kirjojensa *De architectura* (noin 25 eKr.)² ja *Naturalis Historia* (77–79 jKr.)³ perusteella roomalaiset tunsivat raudan, lyijyn ja kuparin korroosion. Roomalaiselta ajalta on säilynyt metalliesineitä, joista voidaan havaita, että roomalaiset tunsivat myös keinoja korroosion estämiseen. [4]

Sanan korroosio esitetään tulevan latinan verbistä *corrodere*, joka tarkoittaa mm. kuluttaa, kalvaa jne. Korroosio-termiä käytettiin ennen sen liittämistä metallien tuhoutumiseen mm. lääketieteen ja alkemian parissa, jolloin sillä viitattiin pilaantumiseen tai mekaaniseen kulumiseen [6]. Metallien tuhoutumiseen liittyen korroosio-termiä on ilmeisesti käytetty ensimmäisen kerran vuonna 1667 maailman vanhimmassa tieteellisessä lehdessä *Philosophical Transactions* [5,6]. Lehden arkistoista löytyy nimimerkin ”Curious and Learned Person” matkakertomus Karibian saarille [7]. Artikkelissa kuvattiin, kuinka rautaesineet ruostuvat voimakkaasti ilmassa rannan lähellä mutta eivät kauempana sisämaassa tai veteen uponneina. Esimerkiksi valurautaiset tykit olivat reikäisiä kuin hunajakennot ja niistä pystyi lyömään irti isoja kappaleita. Termejä korroosio ja ruostuminen käytettiin artikkelissa synonyymeinä. Kaksi vuotta myöhemmin samassa lehdessä ilmestyi J. Glanvillin kuvaus Bathin alueesta [8]. Artikkelissa

1 http://www.farlang.com/gemstones/agricola_textbook_of_mineralogy/page_001

2 <http://www.perseus.tufts.edu/hopper/text?doc=Perseus:text:1999.02.0073>

3 <http://www.perseus.tufts.edu/hopper/text?doc=Perseus:text:1999.02.0137>

kerrottiin, että Bathin kuumien lähteiden vesi kykenee syövyttämään hopeakolikron viikoissa niin ohueksi, että sen voi taittaa sormin ja että lähteiden vesi syövyttää rautaa mutta ei messinkiä.

Vuonna 1675 Robert Boyle (1627–1690) julkaisi ilmeisesti ensimmäisen tutkimuksen korroosiosta. Kaksiosaisessa kirjassaan ”Experiments and Notes about the Mechanical Origine or Production of Corrosiveness and Corrosibility” Boyle tutki metallien liukenemista. Teoksen ensimmäisessä osassa Boyle tarkasteli liuosten kykyä syövyttää metalleja. Käytettyjä liuoksia olivat mm. rikkihappo (*oyl of vitriol*), typpihappo (*aqua fortis*), suolahappo (*spirit of salt*) ja kuningasvesi (*aqua regia*). Toisessa osassa tarkasteltu asia oli tekijä, joka antoi metallille kyvyn vastustaa syöpymistä. Sekä liuoksen kyky syövyttää metallia että metallin tai muun materiaalin kyky vastustaa syöpymistä olivat Boylen mukaan suhteellisia, koska eri liuoksissa toiset materiaalit syöpyivät ja toiset eivät. Boylen selitys liukenemiselle oli materiaalin rakenne ja erityisesti sen pinnan huokosten koko ja muoto, jotka sallivat kyseistä materiaalia syövyttävän liuoksen pääsyn materiaalin sisälle. [9]⁴

2.1 Metallien teknologia

Muinaiset kulttuurit tunsivat seitsemän metallia, jotka olivat kulta, hopea, kupari, rauta, tina, lyijy ja elohopea. Näille metalleille oli olemassa jo antiikissa omat symbolinsa, kuva 1. Ensimmäisten tunnettujen metallien lisäksi käytettiin myös niiden seoksia, varsinkin pronssia ja messinkiä. Tunnettujen metallien määrä kasvoi näistä seitsemästä keskiajan ja renessanssin aikana vain muutamalla (As, Sb, Bi ja Zn). Teknillisiin tarkoituksiin soveltuvia metalleja keksittiin 1700-luvulla seitsemän kappaletta, eli Co, Ni, Pt, Mn, Mo, W ja Cr, sekä lisäksi yttrium ja telluuri. Kaksi kolmasosaa tunnetuista luonnossa esiintyvistä metalleista ja puolimetalleista on keksitty 1800-luvulla, kuten esimerkiksi maa-alkalimetallit, tantaani, suurin osa harvinaisista maametalleista ja platinaryhmän metalleista, tantaali, titaani, pii, alumiini jne. [10]



Kuva 1. Ensimmäisten tunnettujen metallien symbolit.

4 Saatavissa Early English Books Online –tietokannasta, <http://eebo.chadwyck.com/>

Varhaisin metallien valmistamista kuvaava teos on ilmeisesti eresolaisen Theofrastoksen *Peri lithon* neljänneltä vuosisadalta eKr⁵. Theofrastos oli Aristoteleen oppilas ja toimi hänen jälkeensä Ateenassa Aristoteleen koulun, Lykeionin, johtajana. Theofrastoksen jälkeen tärkein teos oli Pliniuksen *Naturalis Historia* ja vasta 1500 vuotta myöhemmin ilmestyivät seuraavat merkittävät metallurgian teokset, Vannuccio Biringuccion *De La Pirotechnia* (1540) ja Georgius Agricolan *De Re Metallica* (1556).

Metallit on otettu käyttöön siinä järjestyksessä kun ne on löydetty luonnosta. Ensimmäiset käyttöön otetut metallit ovat kulta ja kupari. Kultaa on arvostettu kaikissa kulttuureissa sekä ulkonäön että ainutlaatuisten fysikaalisten ja kemiallisten ominaisuuksien takia. Kulta erottuu muista metalleista sille tyypillisen keltaisen värin takia, joka ei muutu ilmastorasituksessa. Kulta ei siis kärsi korroosiosta. Kulta eroaa muista metalleista myös siinä, että suurin osa aikojen kuluessa valmistetusta kullasta on yhä olemassa, joskin uudelleen sulatettuna ja kierrätettynä. Kultaa saadaan talteen erilaisilla mekaanisilla menetelmillä, kun kultahiput ovat irrallaan sivukivestä ja riittävän suuria. Kemiallisiin reaktioihin perustuvia menetelmiä ovat mm. kupellaatio, amalgamointi ja syanidiliuotus. Kupellaatio on keksitty jo antiikin aikana, amalgamointi ilmeisesti 1100-luvulla ja syanidin käyttö Etelä-Afrikassa 1888. Suolahappopohjainen Wohlwill-elektrolyysi kullan elektrolyyttiseen puhdistukseen kehitettiin Saksassa 1878 [11].

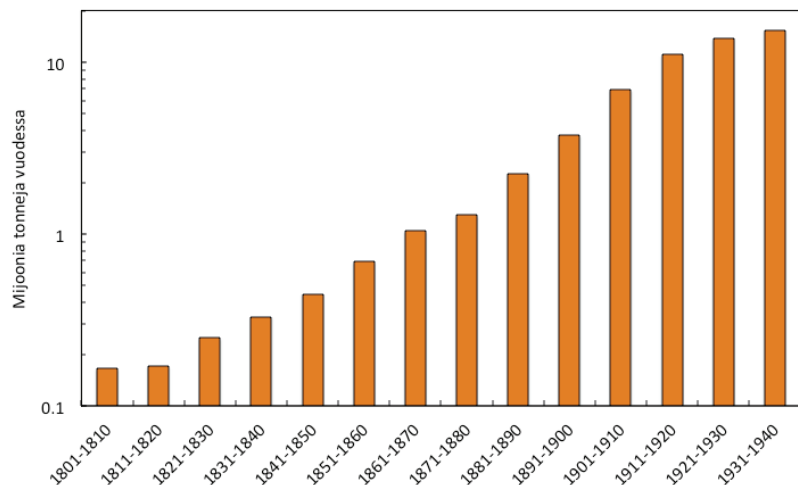
Vanhimmat kultaesineet ovat ajalta 4000 vuotta eKr. Egyptistä, ja ajalta 3000 vuotta eKr. on löydetty esineitä Kaksoisvirranmaan ja nykyisen Bulgarian alueelta. Kulta on saattanut olla käytössä aikaisemminkin mutta varhaisempia löytöjä ei ole. Tämä johtuu ehkä siitä, että arvokkaana metallina kultaa ei laitettu hautoihin tai haudat ryöstettiin [11-13]. Metallien käyttö rahoina alkoi ilmeisesti Kiinassa. Ensimmäiset kolikot valmistettiin luonnossa esiintyvistä kullan ja hopean seoksesta. Lännessä ensimmäiset kolikot ottivat käyttöön lyydialaiset kuudennella vuosisadalla eKr., mutta vasta seuraavalla vuosisadalla opittiin valmistamaan riittävän puhtaita kultarahoja poistamalla kullasta sen sisältämä hopea. Tämän jälkeen rahojen metallipitoisuutta valvottiin valtion toimesta, ja niistä tuli yleisesti hyväksyttyjä maksuvälineitä [12,14].

Kupari voi myös olla ensimmäinen käyttöön otettu metalli. Vanhimmat kuparista valmistetut korut ja koriste-esineet ovat ilmeisesti jopa 3000 vuotta vanhempia kuin vanhimmat tunnetut kultaesineet [15]. Kuparista valmistettiin ilmeisesti myös ensimmäiset vesijohdot Egyptissä 2500 eKr., vaikka niistä ei juuri ole jäänyt jälkiä metallien kierrättämisen takia [5]. Kupari on pehmeä metalli, joten se ei sovellu erityisen hyvin esimerkiksi

5 http://www.farlang.com/gemstones/theophrastus-on-stones/page_002

työkalujen ja aseiden valmistukseen. Kuparin sulattaminen ja kuparin valmistaminen malmeista kehittyivät Kaakkois-Euroopassa ja Mesopotamiassa kuparikaudella 5000–3000 vuotta eKr., ja nämä taidot siirtyivät Egyptiin 4000–3000 eKr. [12,13]. Malmia sulattamalla saatiin valmistettua kuparimetallia, eikä enää oltu riippuvaisia harvinaisista puhtaan kuparin esiintymistä. Kuparin valmistuksen yhteydessä tehtiin useita merkittäviä metallurgiaan liittyviä keksintöjä: Metallia voitiin valmistaa sen yhdisteistä riittävän korkeissa lämpötiloissa, metallia voitiin valaa muottiin ja metallin lujuutta kyettiin kasvattamaan muokkaamalla ja taas pienentämään hehuttamalla [15].

Teollisen vallankumouksen aikana kuparin valmistustekniikka kehittyi käsittämään sekä pyro- että hydrometallurgisia menetelmiä. Suurin osa raakakuparista tuotettiin pyrometallurgialla [16]. Oksidimalmit sulatettiin masuunissa tai lieskauunissa raakakupariksi. Sulfidimalmit sulatettiin kuparikiveksi ja konvertoitiin sitten raakakupariksi. Hydrometallurgiset menetelmät perustuivat aluksi kasaliuotukseen ja kuparin saostamiseen liuoksesta sementtoimalla raudalla. Kuparin tärkeäksi käyttökohteeksi nousi sähkötekniikka, jossa tarvittiin puhdasta kuparia, jolla oli hyvä johtokyky. Tätä varten raakakupari valettiin anodeiksi ja puhdistettiin elektrolyysillä, jonka patentoi ensimmäisenä englantilainen James Elkington 1865 ja 1869 [17]. Kuparin raffinoinnista tuli merkittävää teollista toimintaa riittävän tehokkaiden tasavirtaa tuottavien generaattorien kehittämisen jälkeen 1870-luvulla [17,18]. Kuvassa 2 on esitetty kuparin tuotanto 1800-luvun alusta toiseen maailmansotaan saakka. Kuparin tuotanto kasvoi eksponentiaalisesti noin sadan vuoden ajan 1820-luvulta alkaen.



Kuva 2. Kuparin tuotantomäärät maailmassa 1800-1940 [19].

Kuparin huonojen mekaanisten ominaisuuksien takia se korvattiin pronssilla useissa käyttötarkoituksissa. Pronssikausi alkoi Lähi-idässä, Intiassa ja Thaimaassa ennen vuotta 3000 eKr. ja se jatkui noin vuoteen 1100 eKr. Pronssikausi jaetaan kolmeen osaan ajanjakson yleisimmän metallin mukaan. Varhaisella pronssikaudella yleisimpiä olivat kuparit, keskikaudella epäpuhtaat arseenipronssit ja loppukaudella tinapronssit [13]. Ensimmäiset pronssit olivat ilmeisesti vahingossa keksittyjä arseenipronsseja (1-8 % As), sillä kuparin valmistukseen käytetyt kuparimalmit olivat arseenipitoisia. Vaikka arseenipronssit olivat kuparia kovempia ja paremmin valettavissa, ne katosivat varsinaisten kupari-tinapronssien yleistyessä [13]. Arseenipronssien heikkous oli, että malmista ei voitu tietää etukäteen mitä se sisälsi eikä siksi myöskään voitu ennustaa metallin ominaisuuksia. Seostamalla tinaa saatiin kovia seoksia ilman arseenipronssien vaatimaa kylmämuokkausta. Pronssit eivät kestäneet kovia iskuja, mikä varsinkin aseissa oli ongelma.

Tinapronsseja ryhdyttiin valmistamaan tekemällä sopiva panos kupari- ja tinamalmeista ennen sulatusta ja tinalisäyksellä pyrittiin aluksi vain laskemaan sulamislämpötilaa [13]. Tinaa oli saatavilla vain melko harvoissa paikoissa, ja tinan kauppa edesauttoi kulttuurien vuorovaikutusta. Kupari-tinapronsseissa oli 3-25 % tinaa, ja niiden kovuus kasvoi tinapitoisuuden kasvaessa. Niukasti tinaa sisältävässä pronssissa oli usein myös arseenia tai myöhemmin Rooman valtakunnan aikaan lyijyä seosaineena [12,20]. Pronssikauden aikana metallien sulatus- ja valmistustekniikat kehittyivät niin, että epäpuhtaat arseenipronssit voitiin korvata puhtaammilla ja parempilaatuisilla runsaasti tinaa sisältävillä pronseilla [12].

Pronssien valmistustekniikoiden kehittyessä opittiin tekemään myös messinkejä, eli kuparin ja sinkin seoksia. Messinkiesineitä on löydetty jo ajalta noin 1000 vuotta eKr. Palestiinan alueelta [13] mutta ne saattavat olla satunnaisia tapauksia [12]. Messingit yleistyivät Egyptissä noin 30 jKr., ja sieltä ne levisivät nopeasti koko Rooman valtakuntaan [12]. Messinkejä valmistettiin kuumentamalla hienonnettua sinkkimalmia kuparin ja hiilen kanssa, jolloin sinkki höyrystyi ja reagoi kuparin kanssa. Metallista sinkkiä opittiin valmistamaan 600-luvulla jKr. Intiassa, 1000-luvulla Kiinassa ja 1500-luvulla Euroopassa. Sinkin valmistuksen ongelma oli se, että sinkki höyrystyi sulatettaessa eikä sitä saatu talteen ennen kuin keksittiin, että sinkki pitää saada tiivistymään höyrystä metallina [13]. Sinkin tärkein tuottaja oli hyvin pitkään Kiina ja sinkin valmistaminen länsimaissa yleistyi vasta 1700-luvulla, kun opittiin sinkkimalmin pelkistäminen suljetuissa upokkaissa hiilen avulla [12].

Pronssin jälkeen otettiin käyttöön rauta. Vanhimmat tunnetut rautaesineet ovat meteoriittiraudasta valmistetut helmet ajalta noin 3500 eKr. ja

tikari noin 3000 eKr. [21]. Raudan valmistaminen malmeista on ilmeisesti kehittynyt kuparivalmistuksen yhteydessä, kun kuonaan havaittiin kertyvän kuparin sijaan jotain toista metallia [12]. Raudan valmistaminen kehittyi Vähä-Aasiassa ja Kaksoisvirranmaassa sekä mahdollisesti Kaukasuksen pohjoispuolella noin 2000–1500 eKr. Raudan valmistuksen teknologia levisi filistealaisten mukana noin 1000 eKr. Lähi-itään, 900 eKr. Kreikkaan ja 600-luvulla eKr. Egyptiin. Kreikkalaisten ja foinikialaisten mukana raudan valmistus siirtyi Italian ja Espanjan alueelle. Noin 500 eKr. raudan valmistuksen teknologia oli levinnyt Vähä-Aasiasta Pohjois-Afrikkaan ja Eurooppaan Saksan aluetta ja Brittein saaria myöten [12,21].

Rauta on nykyään ylivoimaisesti käytetyin metalli maailmassa. Raudan käyttö perustuu siihen, että sen ominaisuuksia voidaan muuttaa seostamalla ja lämpökäsittelmällä. Raudan sulamislämpötila on 1540 °C, ja rauta vaatii kehittyneemmän sulatustekniikan kuin kupari. Rauta itsessään on lujuusominaisuuksiltaan melko vaatimatonta. Ensimmäiset Euroopassa ja Intiassa valmistetut raudat olivat niukkahiilistä melto- tai takorautaa, joka on pehmeää ja jota ei voida karkaista. Kiinassa taas valmistettiin runsashiilistä fosforia sisältävää valurautaa, ja valuraudasta valmistettiin käyttöesineitä, kuten auroja ja astioita. Euroopassa valurauta opittiin tuntemaan vasta 1300-luvun loppupuolella [12].

Varhaisella rautakaudella opittu raudan valmistustekniikka käsitti kaksi vaihetta: Pelkistys ja takominen kuumana. Rautamalmi pelkistettiin puuhiilellä noin 1200 °C lämpötilassa, jolloin saatiin bloomi, joka sisälsi rautaa, kuonaa ja reagoimatonta hiiltä. Bloomista voitiin erotella rautakappaleet ja takoa ne tarvittaessa suuremmiksi kappaleiksi, jolloin saatiin niukkahiilistä meltorautaa tai takorautaa. Takomalla ajettiin bloomista pois mahdollisimman paljon kuonaa ja hiiltä.

Jotta rautaa voitiin käyttää työkaluissa ja aseissa, siitä piti saada sitkeämpää ja kovempaa. Rautaa on karkaistu jo varhaisesta rautakaudesta alkaen, mutta se ei ollut yleistä. Tavallinen tapa lujuuden ja kovuuden parantamiseksi oli kylmämuokkaus ja hehkutus, ja sillä päästiin samanlaisiin ominaisuuksiin kuin karkaisulla ja päästöllä [12,22]. Takoraudan karkaisu alkoi yleistyä Rooman vallan aikana aseiden sarjatuotannossa [12]. Karkaisu tapahtui hiilettämällä raudan pintakerros riittävän korkeassa lämpötilassa ja sammuttamalla sopivaan nesteeseen. Takoraudan hiilipitoisuus vaihteli 0-1,5 % välillä mikä vaikeutti karkaisua. Karkaisu onnistui yleensä työkaluille, mutta aseiden karkaisu oli vaikeampaa koska varsinkin miekat saattoivat muuttaa muotoaan eikä martensiitin päästöä sitkeyden palauttamiseksi hallittu [22].

Rooman valtakunnan hajoamisen jälkeen raudan valmistuksessa tapahtui kehitystä vasta 1400-luvulla, kun runsashiilistä raakarautaa ryhdyttiin

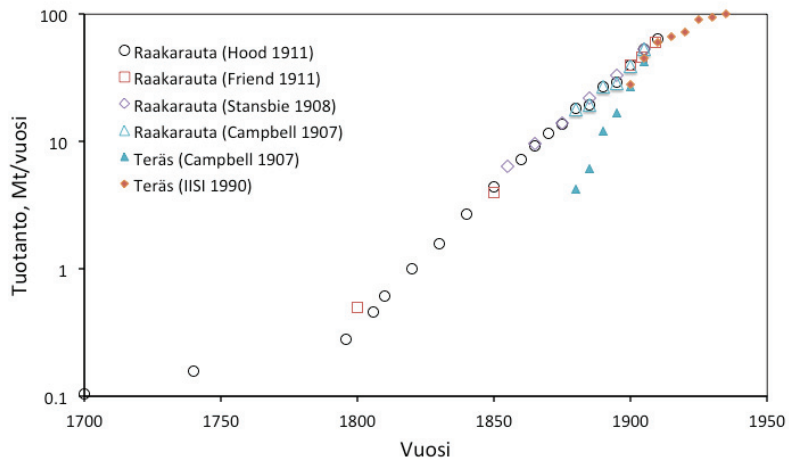
valmistamaan pienissä masuuneissa. Kiinteässä tilassa tapahtuvan pelkistuksen sijaan ryhdyttiin valmistamaan sulaa rautaa [12]. Raakarauda sisälsi runsaasti hiiltä eikä sitä voitu takoa esineiksi. Raakaraudasta valmistettiin takorautaa polttamalla ja takomalla pois osa hiilestä. Masuuneista saatu rauta voitiin myös valaa ja aluksi tärkeimmät käyttökohteet olivat tykit ja tykinkuulat [12]. Panokseen opittiin lisäämään fluorisälpää, jolla saatiin matalammalla sulava kuona ja puhtaampaa rautaa [13].

Hiilen merkitys raudan ominaisuuksiin ymmärrettiin 1780-luvulla ruotsalaisen Torbern Bergmanin julkaiseman ”Dissertatio Chemica de Analysi Ferri” jälkeen [13]. Hiilipitoisuuden laskiessa karkenevuus laskee, ja hiilipitoisuuden kasvaessa taottavuus huononee. Hiilipitoisuudella eroteltiin rautaseosten tyypit. Esimerkiksi Stansbien oppikirjan (1908) mukaan alle 0,25 % C sisältävä seos oli rautaa, 0,25–1,8 % C terästä ja 1,8–4,5 % C raakaraudaa tai valurautaa [23]. Länsimaissa rauta tarkoitti lähes aina takorautaa 1800-luvulle saakka. Nykyisessä terminologiassa teräs viittaa siihen, että metalli on ollut sulaa jossain tuotantovaiheessa [13].

Teräksen yleistyminen alkoi kun opittiin poistamaan hiiltä raakaraudasta nopeasti ja tehokkaasti. Joseph Cort kehitti 1784 putlauksen, jolla hiilipitoisesta raakaraudasta saatiin valmistettua tehokkaammin takorautaa. Varsinainen tekninen läpimurto oli Joseph Hallin 1839 kehittämä vuoraus, jolla raakaraudasta saatiin jalostettua takoraudaksi 95 %. Teräksen valmistus alkoi yleistyä 1850–1870-luvuilla Englannissa tehtyjen keksintöjen jälkeen. Vuonna 1855 patentoidulla Bessemer-konvertterilla voitiin mullistaa useiden tonniin raakarautapanoksista terästä kymmenissä minuuteissa. Bessemer-konvertterissa käytettiin hapanta vuorautusta, joka soveltui vain vähän fosforia sisältäville malmeille. Runsaasti fosforia sisältävän raakaraudan jalostamiseksi Bessemer-konvertteri vuorattiin emäksisellä vuorauksella. Tämä ratkaisu tunnetaan Thomas-Gilchrist-prosessina ja se patentoitiin 1878. Thomas-konvertterin emäksinen vuoraus ja kuona keräsivät fosforin ja ne myytiin edelleen lannoitteeksi. Bessemer- ja Thomas-konvertterien lisäksi kehitettiin saksalaissyntyisen mutta Iso-Britanniassa työskennelleen ja myöhemmin aateloidun C.W. Siemensin toimesta lieskauuni, jota ranskalaiset Martinin veljekset muokkasivat edelleen myös teräsromun sulatukseen sopivaksi. Siemens-Martin-uunit tulivat käyttöön 1865 ja niissä käytettiin joko hapanta tai emäksistä vuorautusta. Siemens patentoi myös sähköuunin raudan valmistukseen vuonna 1878 mutta se otettiin käyttöön vasta ensimmäisen maailmansodan aikana työstöromun sulatukseen. [12,16,24]

Raakaraudasta valmistettiin valurautaa, takorautaa ja terästä. Raakaraudan tuotanto alkoi kasvaa 1700- ja 1800-lukujen vaihteessa [24]. Kuvasa 3 on esitetty kuinka raakaraudan tuotanto kasvoi 1800-luvun aikana. Vuonna 1872 arvioitiin, että maailman raakaraudan tuotanto oli 13,68 Mt,

josta takorautaa oli 8,5 Mt, terästä 1,05 Mt ja loppu oli valurautaa [25]. Viisikymmentä vuotta myöhemmin takorautaan käytettiin enää muutama prosentti raakaraudasta. Teräkset soveltuivat paremmin lähes kaikkiin sovelluksiin ja niiden tuotanto oli halvempaa [12,16].



Kuva 3. Raakaraudan ja teräksen tuotannon kasvu erityisesti 1800-luvulla [23,24,26-28].

Nykyään teräkset luokitellaan niiden hiili- ja seosainepitoisuuden mukaan. Standardin SFS-EN 10020 mukaan ”Teräs on materiaali, joka sisältää rautaa enemmän kuin mitään muuta yksittäistä alkuainetta ja jonka hiilipitoisuus on yleensä alle 2 % ja joka sisältää muitakin alkuaineita. Tietyt kromiteräkset voivat sisältää hiiltä yli 2 %, mutta yleensä 2 % on raja, joka erottaa valuraudan ja teräksen.” Teräslajit luokitellaan kemiallisen koostumuksen perusteella seostamattomiin teräksiin, ruostumattomiin teräksiin ja muihin seosteräksiin. Seostamattomissa teräksissä jokaisen seosaineen pitoisuus on pienempi kuin standardissa SFS-EN 10020 esitetty raja-arvo. Ruostumattomissa teräksissä hiilipitoisuus on enintään 1,2 % ja kromipitoisuus vähintään 10,5 %. Muita seosteräksiä ovat teräkset, jotka eivät täytä ruostumattoman teräksen määritelmää ja joissa vähintään yhden seosaineen pitoisuus on yhtä suuri tai suurempi standardin raja-arvo.

Seostettujen terästen valmistus alkoi 1800-luvun loppupuolella, kun keksittiin miten seosmetallit vaikuttavat teräksen ominaisuuksiin ja seosmetalleja alkoi olla riittävästi saatavissa. Kromiseostuksella saatiin kovuutta, nikkeliseostuksella lujuutta, kupariseostuksella korroosionkestävyyttä ilmastorasituksessa, mangaanilla kulutuskestävyyttä jne. Teräslajeja olivat tavanomaiset rakenneteräkset, joiden pääasialliset vaatimukset olivat lujuus ja suurin sallittu rikki- ja fosforipitoisuus, erikoisteräkset, joiden epä-

puhtauspitoisuus oli vielä pienempi, CrNiV-seosteräket, työkaluteräket ja rataiskot [16].

Ruostumattomat teräket kehitettiin 1910-luvun alussa Englannissa, Saksassa ja Yhdysvalloissa. Ruostumattomien terästen käyttö oli aluksi varsin vaatimatonta, lähinnä Sheffieldissä valmistetuissa veitsissä yms., mutta ensimmäisen maailmansodan aikana niiden tarve kasvoi voimakkaasti ja käyttö siviilitarkoituksiin yleistyi sodan jälkeen. Ruostumattomia teräksiä käytettiin veitsissä, mutta muissa ruokailuvälineissä ne yleistivät vasta, kun oli opittu tekemään koristekuviointia. Muissa ruoanlaittoon liittyvissä kohteissa ja ruoka-aineiden käsittelyssä ruostumattomia teräksiä käytettiin merkittävästi jo 1930-luvulla. 1930-luvulla Budd Company kehitti menetelmän ruostumattomien terästen pistehitsaukseen ja valmisti sen jälkeen erilaisia kulkuvälineitä, erityisesti junia. Ruostumatonta terästä käytettiin useissa merkittävissä rakennuskohteissa kuten 1930 valmistuneen 77-kerroksisen Chrysler Buildingin ulkosivuissa sekä Eero Saarisen 1947 suunnittelemassa St. Louisin Gateway Archissa, joka tosin valmistui vasta 1965. [29]

Tinan valmistus alkoi Rooman valtakunnan aikana. Plinius vanhemman mukaan tinaa käytettiin kupariastioiden korroosiosuojana, aivan kuten nykyäänkin kuparinen kahvipannu tinataan sisältä. Tinaa käytettiin pronssin seosaineena ja tinasta valmistettiin pääasiassa erilaisia käyttöesineitä. Roomassa käytettiin 50/50 tina-lyijyseosta astioissa ja aterimissa. Keski-ajalla tinaan seostettiin mm. kuparia, antimonia, lyijyä ja vismuttia ja tinasta valmistettiin astioita [12]. Keski-ajalla ryhdyttiin myös käyttämään tinapinnoitusta kuumaupotuksella raudan korroosiosuojana ja ohuesta tinatusta rautalevystä valmistettiin erilaisia käyttöesineitä. Tinaa käytetään myös erilaisissa matalalla sulavissa seoksissa, juotteissa ja laakerimetalleissa. Ohutta tinapinnoitetta käytetään edelleen teräksen suojana elintarvikkeiden pakkauksissa [13].

Lyijy on ollut tunnettu jo ajalta 4000 eKr. [13]. Lyijyä saatiin antiikin aikana hopean valmistuksen sivutuotteena. Lyijyllä oli melko vähän käyttökohteita, mutta sitä käytettiin rakennusten saumojen tiivistämiseen, laivojen pohjien vuoraukseen ja erilaisiin koriste-esineisiin. Kreikkalaiset käyttivät lyijyä sadevesiputkistoissa, mutta vasta roomalaiset alkoivat käyttää lyijyä myös käyttöveden johtamiseen. Roomalaisen kulttuurin vaatima lyijymäärä tuotettiin sulattamalla mineraaleja tai hopean valmistuksesta jäänyttä lyijyoksidia korkeissa uuneissa ja valamalla lyijy harkoiksi [12]. Keski-ajan jälkeen lyijyä alettiin valmistaa Euroopassa sulfidimineraaleista alueella, joka ulottui Sleesiasta Böömiin. Lyijystä valmistettiin koristeita, rakennusten heloituksia, vesijohtoja ja kattoja, ja sitä käytettiin rakennusten saumojen tiivistämiseen [13].

Elohopeaa valmistettiin ensimmäiseksi sinooperista (HgS) hienontamalla sitä etikan kanssa kupariastiassa. Myöhemmin mineraalista tislattiin elohopea rauta-astioissa. Sinooperia käytettiin punaisena väriaineena ja elohopeaa sen tiedossa olleesta myrkyllisyydestä huolimatta lääkkeenä. Elohopean kykyä muodostaa kulta-amalgaameja hyödynnettiin jo antiikin aikana kullan talteenotossa ja pinnoittamisessa [13]. Teknistä käyttöä elohopealle tuli vasta 1600-luvulla lämpömittarissa ja ilmapuntarissa.

Nikkeliä löytyi ensimmäiseksi ruotsalaisista kobolttimalmeista ja saksalaisista kuparimalmeista, joista ei saatu haluttua metallia. Saksassa malmeja kutsuttiin nimellä ”Kupfernickel”, mistä metalli sai nimensä. Nikkelin eristi metallina ruotsalainen A.F. Cronstedt vuonna 1751 [13]. Nikkelille löytyi käyttöä ensimmäiseksi kiinalaista *paktong*-metallia (Cu-Ni-Zn) muistuttavassa saksalaisessa uushopeassa 1820-luvulla [12,30]. Nikkelin tuotanto kasvoi hitaasti, koska sille ei aluksi löytynyt merkittävää käyttökohdetta. Nikkelin tuotanto ylitti 1000 tonnia vuodessa vuonna 1880 [12]. 1800-luvun lopulla nikkeliä käytettiin pinnoitteena ja teräksen lujuutta parantavana seosaineena. 1900-luvulla tärkeimmiksi käyttökohteiksi kehittyivät teräksen lujuuden parantaminen sekä ruostumattomien terästen ja superseosten rakenteen muokkaaminen [12].

Kromi eristettiin Ranskassa 1797 siperialaisesta lyijykromiitista. Kromin valmistaminen merkittävässä määrin alkoi vasta 1894 kun saksalainen Hans Goldschmidt kehitti kromin pelkistämisen oksidista alumiinin avulla. Kromia voidaan pelkistää myös piin avulla ja elektrolyytisesti liuoksesta. Ferrokromin tuotanto sähköuuneissa hiilellä pelkistämällä on kymmeniä kertoja metallisen kromin tuotantoa suurempaa. Metallista kromia käytetään kuumuutta ja korroosiota kestävien superseosten valmistamiseen. Ferrokromia käytetään ruostumattomiin teräksiin. [13]

Kevytmetalleista alumiini eristettiin 1825, magnesiummineraalit olivat tunnettuja jo antiikin aikana ja metallina se eristettiin 1808 ja titaani eristettiin 1795. Alumiinia kyettiin tuottamaan Devillen kloridiprosessilla, mutta se oli kallista. Alumiinia ryhdyttiin valmistamaan 1886 jälkeen Hall-Héroutl-suolasulaelektrolyysillä, mutta merkittävässä määrin alumiinia kyettiin tuottamaan vasta 1900-luvun alussa. Magnesiumia ryhdyttiin valmistamaan suolasulaelektrolyysillä 1833 ja titaania kloridiprosessilla 1940-luvulla. Alumiini on eniten käytetty ei-rautametalli, ja se soveltuu moniin kohteisiin kun tarvitaan keveyttä, lujuutta ja korroosionkestävyyttä. Magnesiumia käytetään valettuina komponentteina kun haetaan keveyttä ja hyviä mekaanisia ominaisuuksia, mutta magnesium ei ole erityisen korroosionkestävää. Titaania käytetään korkean lämpötilan sovelluksissa, se on passivoituvana metallina korroosionkestävää ja se soveltuu käytettäväksi lääketieteen sovelluksissa. [13]

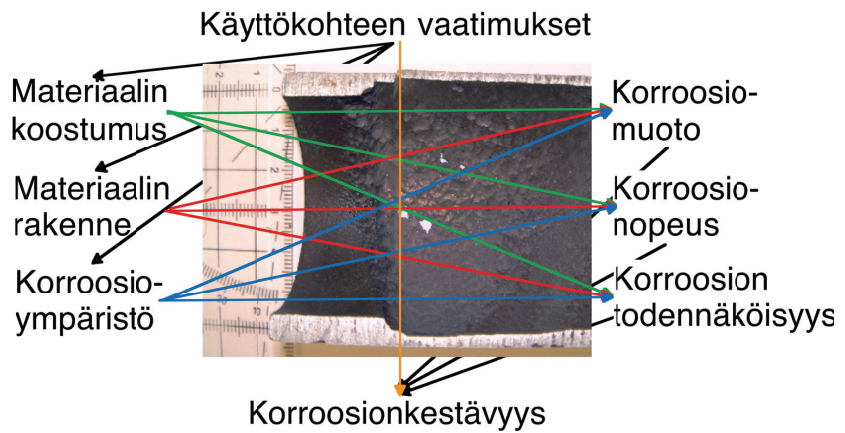
2.2 Tekniikan kehittyminen ja korroosio

Metallien korroosio johtuu siitä, että metallin valmistuksessa käytetään suuri määrä energiaa, joka kasvattaa metallin energiasisältöä verrattuna malmiin. Metallit pyrkii vapautumaan tästä energiaylimäärästä reagoimalla ympäristönsä kanssa ja muuttumaan ajan mittaan takaisin yhdisteikseen. Korroosio on luonnonlakien mukaan väistämätön ilmiö. Joissakin luonnon olosuhteissa jotkut metallit voivat säilyä, esimerkiksi kulta ja kupari, jotka ihmiskunta ensimmäiseksi otti käyttöön. Passivoitumisilmiöitä tutkineen ja passivoitumista mallintaneen D.D. Macdonaldin mukaan sivilisaatio on rakennettu reaktiivisten metallien varaan ja metallien käyttö perustuu niiden passivoitumiseen [31]. Käytännössä useimmat metallit eivät syövy merkittävästi, jos niiden pinnalle muodostuu suojaava reaktiotuotekerros. Tämä metallin "iho" on yleensä jokin metallin yhdiste, joka on sekä kemiallisesti että mekaanisesti riittävän kestävä. Esimerkiksi ruostumattoman teräksen pinnalle muodostuva, silmälle näkymätön oksidi-hydroksidikerros ja kuparikattojen vihreä patina ovat suojaavia korroosiotuotekerroksia.

Metalleja on hyödynnetty jo tuhansien vuosien ajan, aluksi koruissa ja koriste-esineissä, sitten aseissa ja työkaluissa ja lopulta hyvin erilaisissa tuotteissa. Metallit ovat aina reagoineet ympäristönsä kanssa, joten korroosiotakin on standardin SFS-EN ISO 8044 määritelmien mukaan ollut aina. Korroosioilmiöitä on myös osattu hyödyntää jo kauan erilaisissa metallipintojen koristeluissa etsaamalla. Vanhimmat metalliesineet ovat pääosin pieniä kuparista, sen seoksista tai jalometalleista valmistettuja koriste-esineitä. Vanhimmat kupariesineet on valmistettu 6000–8000 vuotta ennen ajanlaskumme alkua [12]. Vanhimmat alkuperäisessä käytössä olevat metalliesineet ovat ilmeisesti urkupillejä, kirkonkelloja ja rakennustarvikkeita, joilla on ikää satoja vuosia. Nykyisin tavanomaisen tuotteen käyttöikä on vuosia tai kymmeniä vuosia. Rakenteiden ja rakennusten käyttöiät voivat olla satoja vuosia. Pitkäaikaisin suunniteltu teknologinen ratkaisu on ydinjätteiden loppusijoitus, jossa kuparikapseleiden suunniteltu käyttöikä on 100 000 vuotta.

Korroosioilmiöt ovat rajoittaneet metallien käyttömahdollisuuksia ilmeisesti aina. Jo 1900-luvun alkupuolella oli havaittu, että metallien soveltuvuus käyttökohteeseen riippuu usein korroosionkestävyydestä, mutta korroosionkestävyyden arviointi on hankalaa, ympäristön ominaisuuksia ei voida määritellä riittävän tarkasti ja laboratoriokokeiden ja käytännön kokemusten vastaavuus on usein huono [32]. Korroosionkestävyydellä tarkoitetaan nykyään standardin SFS-EN ISO 8044 mukaan sitä, että materiaali suoriutuu käyttötarkoituksessaan vaikka korroosio olisi siihen vaikuttanutkin. Korroosionkestävyyteen kuuluu myös se, että laitteen tai rakenteen on toimittava tietty käyttöikä korroosiosta huolimatta. Korroosionkes-

tävyttöä ei yleensä kuitenkaan käytetä ensisijaisena tekijänä suunniteltaessa rakenteen tai tuotteen käyttöikä. Kuvassa 4 on esitetty kuinka eri tekijät vaikuttavat korroosionkestävyyteen ja kuinka useat eri tekijät riippuvat toisistaan.



Kuva 4. Korroosionkestävyyteen vaikuttavia tekijöitä ja niiden välisiä riippuvuuksia.

Kaikilla metalleilla on ollut käyttökohteita, joissa ne eivät ole korroosion takia kestäneet, ja samoja ongelmia on edelleen olemassa. Esimerkiksi kultaa pidetään yleisesti korroosionkestävänä, koska se ei syövy normaalissa ilmastorasituksessa, maaperässä tai vedessä. Kulta syöpyy hapettavissa olosuhteissa, joissa on mukana kompleksinmuodostajia, kuten esimerkiksi kuningasvedessä ja hapettavissa syanidiliuoksissa. Kultaa ei yleensä käytetä puhtaana sen pehmeiden takia ja seoksen kultapitoisuus vaikuttaa korroosionkestävyyteen. 14 karaatin seokset (14/24 Au) tai vähemmän kultaa sisältävät seokset voivat kärsiä jännityskorroosiosta kloridiympäristöissä, jopa tavallisissa sormuksissa [11]. 18 karaatin kultakin voi kärsiä jännityskorroosiosta, jos sitä puhdistetaan voimakkaasti hapettavilla ja kompleksoivilla kloraatilla sisältävillä pesuaineilla [33]. Teknistä käyttöä kullalla on muun muassa elektroniikassa kontaktipintana ja juotosaineena, paineastioiden murtolevyjen korroosiosuojana, hammasproteeseissa, pinnoitteena ja lehtikultana [11]. Kultapinnoitteita on valmistettu amalgaamimenetelmällä, mekaanisella pinnoittamisella sekä kemiallisesti ja sähkökemiallisesti saostamalla. Koska kulta on metalleista kaikkein jaloin, pinnoitteiden on oltava tiiviitä ja huokosettomia, jotta perusaine ei syöpyisi.

Lyijyä on käytetty hyvin erilaisiin kohteisiin ja lyijyn korroosio on aiheuttanut sekä sosiaalisia että teknologisia ongelmia. Lyijyn liukenemista tai korroosiota on esitetty yhtenä tekijänä Rooman valtakunnan tuhoutumiseen. Lyijyä käytettiin antiikin Roomassa vesijohtojen materiaalina ja jo

Vitruvius Pollio (noin 75–15 eKr.) oli todennut lyijyn aiheuttavan terveysongelmia. Lyijyä käytettiin myös elintarvikkeiden valmistuksessa ja säilytyksessä. Myrkyllistä lyijyasetaattia käytettiin jopa makeuttamaan viiniä ja ruokaa. Liuenneen lyijyn on esitetty aiheuttaneen korkeaa lapsikuolleisuutta, epämuodostumia ja aivovaurioita. Lyijyn myrkyllisyys vaikutti luista tehtyjen analyysien perusteella enemmän ylhäisöön kuin tavalliseen kansaan [13,34]. Lyijy ei kestä orgaanisia happoja eikä pehmeää vettä [35,36]. Kovaa vettä lyijy saattoi kestää satoja vuosia, jos putket olivat koko ajan täynnä vettä [37]. Koska pienetkin lyijymäärät ovat terveydelle haitallisia, sen suurin sallittu määrä käyttövedessä on nykyään tiukasti rajoitettu⁶.

Vanhin tunnettu menetelmä laivamatojen torjumiseksi on lyijyvuoraus ja vanhin ulkoa vuorattu laivanhylky on ajalta 400 vuotta eKr. Tekniikka oli käytössä erityisesti espanjalaisissa sotalaivoissa 1500-luvulla ja sieltä se levisi muualle Eurooppaan. Englannissa lyijyvuorauksia alettiin käyttää 1600-luvulla, mutta se ei ollut pitkään käytössä sotalaivoissa. Lyijyvuorauksen havaittiin syövyttävän rautaosia kuten peräsimen saranoita eikä lyijy pehmeänä ja painavana metallina pysynyt kovinkaan hyvin kiinni laivojen suorituskyvyn ja nopeuden kasvaessa. Oma syynsä korroosioon ja lyijyn huonoon kiinnipysymiseen oli varmaan myös levyjen kiinnitykseen käytetyissä kuparinauloissa, jotka lyijyä jalompina saivat aikaan paikallista korroosiota. [38,39]

Lyijy on amfoteerinen metalli ja se liukenee sekä liian happamissa että liian emäksisissä olosuhteissa. Vuonna 1834 havaittiin, että lyijystä tehdyt kaasujohdot syöpyivät Münchenissä. Vuonna 1887 selvisi, että tässä tapauksessa emäksiset sementti ja kalkkilaasti syövyttivät lyijyä [4]. Samanlaisia korroosiotapauksia ilmeni lisää kun lyijystä tehtyjä kaasu- ja vesiputkia asennettiin kiinni sementtiin. Kaikissa tapauksissa esimerkiksi lyijyputken eristäminen syövyttäväksi oletetusta maaperästä asentamalla se sementillä vuorattuun kaivantoon ei ollutkaan hyvä ratkaisu [37]. Useissa käyttökohteissa lyijyn korroosio riippuu sen pinnalle muodostuvista niukkaliukoisista yhdisteistä. Lyijyoksidia ja -karbonaattia on käytetty pigmenttinä korroosionestomaaleissa. Luonnonvesissä lyijy kestää syöpymättä, jos ne sisältävät riittävästi kovuussuoloja ja erityisesti veteen liuenneet silikaatit ovat suojaavia. Lyijyä on käytetty myös teräksen pinnoitteena ilmastollista korroosiota vastaan. Tavallisimmat pinnoitteet valmistetaan kuumaupotuksella ja niissä on seosaineena 3-15 % tinaa. Pinnoite tunnetaan nimellä ”terne” eli himmeä erotukseksi kirkkaista tinapinnoitteista [35,40].

Lyijy soveltuu korroosionkestäväksi vuoraukseksi happoja sisältäviin prosesseihin niukkaliukoisten reaktiotuotteiden takia [37]. Kemiallisissa

⁶ Esimerkiksi EU-direktiivissä 98/83/EY ihmisten käyttöön tarkoitetun veden laadusta tavoite on enimmillään 10 µg/l Pb.

prosesseissa lyijyvuoraus korvattiin myöhemmin ruostumattomalla teräksellä ja nykyään esimerkiksi polymeeripinnoitteet toimivat monessa kohteessa korroosiosuojana yhtä hyvin kuin lyijy. Lyijyn sähkökemiallinen käyttäytyminen on erikoista, koska se muodostaa sähköä johtavia yhdisteitä. Lyijyyn ja lyijydioksidiin perustui Plantén lyijyakku, joka oli ensimmäinen kaupallisesti menestynyt uudelleen ladattava virtalähde. Lyijystä valmistetaan myös elektrolyysiprosesseissa käytettäviä liukenemattomia anodeja sekä metallien pinnoittamiseen että talteenottoon. Noin 70 % lyijyn tuotannosta käytetään akuissa.

Raudasta tuli tärkein käyttömetalli 1000–500 eKr. Rautaesineitä on säilynyt, mutta ei niin runsaasti kuin voisi olettaa. Syitä ovat raudan korrosio ja vanhojen rautaesineiden uudelleen sulattaminen. Käyttömetallina raudalla ei ilmeisesti ole ollut samanlaista kulttuuriarvoa kuin kulta- tai kupariesineillä. Rooman valtakunnan hajoamisen jälkeen rautaa käytettiin edelleen aseissa, käyttöesineissä sekä rakennusten ja laitteiden kiinnittimissä ja osissa. Raudan valmistustekniikan kehittyessä tuli uusia käyttötarkoituksia kuten haarniskat ja tuliaseet. Teknologiaan liittyviä uusia käyttökohteita alkoi tulla merkittävästi vasta 1700-luvulla.

Rauta on ruostunut aina, ja jo Plinius vanhempi valitti Rooman legioonalaisten aseiden ruostumisesta. Uudet sovellukset toivat mukanaan uusia korroosio-ongelmia ja vuonna 1412 Augsburgissa, Saksassa rakennettu ensimmäinen takorautainen vesijohto syöpyi niin nopeasti, että se korvattiin muutamassa vuodessa vanhastaan hyväksi havaituilla puuputkilla [4]. Suuria valurautaesineitä opittiin valmistamaan Euroopassa 1400-luvun lopulla, ja valurautaisten vesiputkien syöpyminen toi pikkuhiljaa esille erilaiset korroosion mahdollisesti aiheuttamat ongelmat. Vuonna 1457 valmistettiin ensimmäinen valurautainen vesijohto Dillenburgin linnaan Saksassa, mutta tämä 70 mm linja oli ilmeisesti vain linnan sisällä eikä nykyisessä linnassa ole paljoakaan jäljellä tuonaikaisia osia [5]. Vesijohtoputket valmistettiin pitkään valuraudasta, koska valaminen oli helpompaa kuin teräksen muokkaaminen. Valuraudan pienemmän lujuuden takia oli käytettävä suurempia seinämänvahvuuksia, mikä antoi lisää käyttöikää korroosion kannalta. Valurautaputkia suojattiin 1840-luvulta alkaen upottamalla ne kuumaan käsiteltyyn kivihiilitervaan. Halkaisijaltaan suuriin putkiin ryhdyttiin käyttämään terästä mikä edellytti parempaa korroosiosuojausta, esimerkiksi asfalttipinnoitusta ja maalausta, kuva 5 [41]. Kaupunkien kasvu edellytti myös jätevedestä huolehtimista. Viemäröinnissä käytettiin myös rauta- ja teräsputkistoja. Joissakin tapauksissa nämä putket syöpyivät hyvin nopeasti, ja korroosiota verrattiin jopa väkevän rikkihapon aiheuttamaan korroosioon [37].



Sections of Enamelled Pipe, 5 by 25 feet, weight 5 tons each. (See page 277.)

Kuva 5. Teräksisen, ulkoa ja sisältä emalimaalatun vesijohdon asennusta Yhdysvalloissa 1900-luvun alussa [41].

Raudan ja teräksen ilmastollinen korroosio oli teollistumisen alkuvaiheista saakka näkyvin esimerkki metallien tuhoutumisesta. Ilmastollisen korroosion voimistumiseen vaikutti voimakkaasti kaupungeissa ja teollisuuslaitoksissa käytettyjen fossiilisten polttoaineiden käytön kasvu. Korroosiota kiihdyttivät sekä noki partikkelilaskeumana että rikkidioksidi, joka sai aikaan happaman laskeuman. Ilmastollisen korroosion taustat selvitettiin 1920- ja 1930-luvuilla. Tärkeä havainto oli esimerkiksi, että korroosiota voi tapahtua vaikka metallin pinnalla ei olisikaan näkyvää kosteusfilmiä [42,43]. Liukenevat epäpuhtaudet kuten rikkidioksidi, ammoniakki ja suolat kasvattavat kosteusfilmin johtokykyä ja lisäävät sähkökemiallisten reaktioiden voimakkuutta. Epäpuhtaudet kykenevät myös säilyttämään korroosiotuotekerroksen kosteuden korkeana, joten korroosio jatkuu vaikka ympäröivä ilma kuivuisi [42,44].

Teollinen vallankumous toi mukanaan kolme tärkeää käyttökohdetta rautametalleille: rakenteet, kuten sillat ja rakennukset, laivat sekä erilaiset koneet. Ensimmäinen raudasta valmistettu silta ”The Iron Bridge” rakennettiin Severn-joen yli vuonna 1779, kuva 6. Silta sijaitsee lähellä Coalbrookdalea, jossa oli ensimmäisenä siirrytty käyttämään kivihiilestä valmistettua koksia puuhiilen asemesta raudan valmistuksessa. Valuraudasta valmistetun sillan pituus on 30 m. Tässä sillassa käytettiin ensimmäisen kerran valurautaa suurehkoissa rakennuskohteessa, koska vasta nyt rautaa oli riittävästi saatavilla [45]. Sillan alkuperäisestä korroosiosuojauksesta ei ole löytynyt tietoa, mutta ilmeisesti se on ollut pinnoitettu, sillä Newman

mainitsee kirjassaan vuonna 1896, että ”asianmukaisesti pinnoitettu valurautasilta, joka ei ole ollut upotuksessa, on kestänyt ilman havaittavaa korroosiota 116 vuotta” [37].



Kuva 6. The Iron Bridge, vuonna 1779 rakennettu maailman ensimmäinen valuraudasta tehty silta. Silta ylittää Severn-joen.
Lähde: http://en.wikipedia.org/wiki/File:Ironbridge_6.jpg.
Copyright Roger Cave.

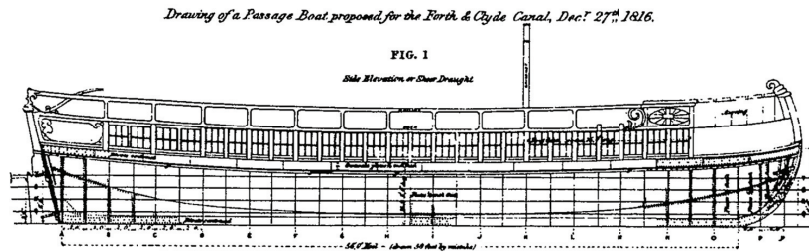
Valurautaiset rakenteet kestivät yleensä hyvin ilmastollista korroosiota. Useiden valurautaisten siltojen sortuminen johtui väärästä suunnittelusta, jossa valurautaan kohdistuva kuormitus oli vetoa tai leikkausta. Onnettomuuksien jälkeen valurauta yleensä korvattiin takoraudalla [46] ja takoraudan käyttö silloissa alkoi yleistyä 1840-luvulla [37]. Teräksen valmistuksen yleistyttyä alettiin valmistaa terässiltoja ja vaijereilla tuettuja riippusiltoja. Riippusiltojen ketjujen, vaijereiden ja niiden kiinnitysten korroosioriskiä ei ymmärretty alusta alkaen suureksi [37]. Ketjujen ja vaijereiden korrosio johti siltojen romahtamiseen 1800-luvun loppupuoliskolla ainakin Ranskassa ja Itävalta-Unkarissa. Sillan tyypillinen käyttöaika ennen romahdusta oli ollut noin 30 vuotta [47]. Rakenteiden suojaamiseen käytetyt orgaaniset pinnoitteet eivät toimineet riittävän hyvin ja vasta kuumasinkityksen käyttö auttoi. Varsinkin ketjuissa ja vaijereissa, joissa tapahtuu koko ajan liikettä, nopeasti kuivuvat maalit halkeilivat ja keräsivät vettä alleen. Useimmat maalit eivät kestäneet ilmastorasitusta juuri lainkaan ja maalaus korvattiin vaseliinin ja lyijymönjän sekoituksella [47]. Teräsvaijereiden korrosio silloissa on edelleen merkittävä ongelma [48,49]. Teräksestä

valmistettujen siltojen ja rakenteiden korroosioon alettiin kiinnittää erityistä huomiota 1870–1880-luvuilla. Fossiilisten polttoaineiden käyttö tuotti happamat olosuhteet, joita rautametallit eivät kestäneet. Poikkeuksellisen hankalia kohteita olivat rautateitä ylittävät sillat [37,50].

Ensimmäinen rautatie rakennettiin Englannissa 1825. Rautatiet yleistivät nopeasti, ja niiden mukana tuli uusia korroosio-ongelmia. Ratapölkkyjä valmistettiin valuraudasta tai teräksestä ja kiskot valmistettiin valssatusta takorausdasta tai teräksestä. Materiaalien korroosionkestävyys maaperässä ei ollut erityisen hyvä. Hankalissa kosteissa kohteissa, erityisesti lämpimässä ilmastossa, rautaiset ratapölkkyt saattoivat syöpyä käyttökelvottomiksi muutamassa vuodessa. Myös pultit, joilla kiskot kiinnitettiin rautaisiin pölkkyihin, saattoivat syöpyä niin, että niitä jouduttiin jatkuvasti vaihtamaan. Euroopassa ratapölkkyjen tai pulttien korroosio ei ollut ongelma ja ratapölkkyjen suojaamiseenkin ryhdyttiin käyttämään upottamista kuumaan kivihiilitervaan. Kiskojen kuluminen taas oli ongelma, johon ei löytenyt ratkaisua muuten kuin ainesvahvuutta kasvattamalla. Kiskojen kuluminen todettiin johtuvan usein siitä, että junan pyörät irrottivat kiskon pinnasta korroosiotuotteita, jotka muodostuivat saman tien uudelleen [47]. Kiskon yläpinnan korroosio saattoi olla 4–5 kertaa voimakkaampaa kuin muiden pintojen korroosio. Varsinkin tunneleissa kiskojen korroosio oli nopeaa ja kiskoja jouduttiin myös uusimaan muutaman vuoden välein [37].

Rautalaivoja alettiin ottaa käyttöön kun laivojen koko kasvoi niin suureksi, että puurakenteet eivät enää olleet riittävän lujia. Puurakenteisen aluksen maksimipituus oli noin 80 m koska lujuus pituussuunnassa ei ollut puun epäjatkuvuuskohtien takia enää riittävä [51]. Myös höyrykoneiden käyttöönotto edellytti puuta lujempaa rakennusmateriaalia [52]. Ensimmäiset maininnat rautaisista aluksista ovat 1780–1790-luvulta, jolloin Englannissa rakennettiin kanavaproomuja, ensimmäisenä *Trial* vuonna 1787 [51]. Ensimmäinen suurempi alus oli 1818 rakennettu 61-jalkainen matkustaja-alus *Vulcan* (kuva 7), joka oli käytössä Glasgow’n ja Edinburghin välillä. Alus oli matkustajakäytössä ilmeisesti vielä vuonna 1865 ja se romutettiin 1873 [51,52].

Rautalaivoilla oli materiaalin takia kaksi ongelmaa: kasvusto ja korroosio. Rautaisten laivojen runkoihin kasvusto tarttui hyvin kiinni ja sen estämiseksi kokeiltiin kuparivuorausta huonolla menestyksellä. Englannin kuninkaallinen laivasto oli korroosio-ongelmien takia jopa kieltämässä raudan käytön laivojen rakennusmateriaalina. Raudan ja kuparin välinen galvaaninen korroosio palasi uudelleen kun rautalaivoihin asennettiin kuparisia putkistoja eri tarkoituksiin. Korroosio saattoi johtaa uppoamisiin, kun tavallisesti hankalasti tarkistettavissa paikoissa olleet läpiviennit johtivat rautarungon syöpymiseen ja suuriin vuotoihin [53].

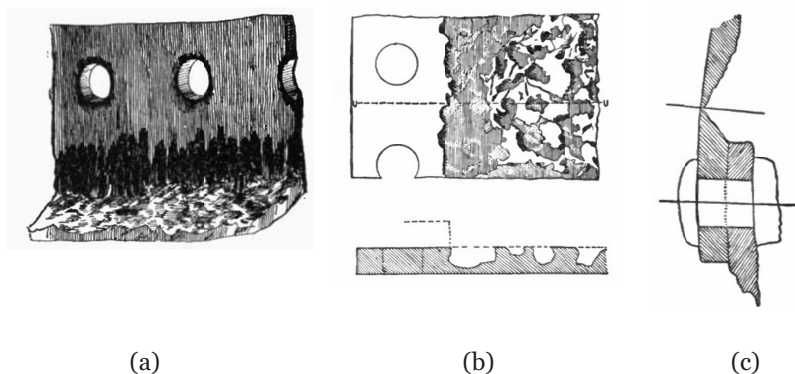


Kuva 7. Vuonna 1818 rakennetun *Vulcanin* sivukuva, julkaistu alun perin Proceedings of the Scottish Shipbuilders Association 1864–1865 [51].

Kasvusto laivojen pohjissa oli paha ongelma, koska se saattoi muutamassa viikossa hidastaa laivaa merkittävästi. Englannin Kuninkaallisen Laivaston mittauksissa 1800-luvun lopulla havaittiin, että Euroopan vesillä normaalin risteilynopeuden ylläpitämiseen tarvittava teho verrattuna puhtaaseen pohjaan kasvoi 20–25 % 5–6 kuukauden aikana ja 40–50 % 10–12 kuukauden aikana [37]. Erilaisia keksintöjä kasvuston estämiseen oli kyllä kehitelty jo 1600-luvulta saakka, ja ne perustuivat mm. elohopeaan, lyijyyn, antimoniin, arseeniin ja sinkkiin [50]. Kunnollisia kasvustonestomaaleja ei ollut ja kuparointi vain pahensi raudan korroosiota. Pahimmassa tapauksessa rautarunko oli syöpinnyt kuparipitoisen maalin takia niin pahasti, että vain kasvusto piti pohjaa koossa (HMS *Triton* 1862) [52]. Kasvuston estämiseksi tehtiin ratkaisuja, joissa teräsrungon päälle laitettiin puuvuoraus, johon kuparointi voitiin kiinnittää [39]. 1900-luvun alussa laivojen maalauksessa oli päädytty nykyiseen ratkaisuun, jossa pohjamaali antaa korroosiosuojan, pintamaali suojaa pohjamaalia ja pintamaalin päällä on kasvustonestomaali [41], vaikka varhaiset maalit eivät vielä kovin hyvin toimineetkaan [39].

Höyrykoneita yritettiin ottaa käyttöön jo 1600-luvulla. Newcomenin ensimmäistä toimivaa höyrykonetta vuodelta 1712 käytettiin pääasiassa veden pumppaamiseen. Wattin kehittämä ja patentoima lauhdutin (1768) ja Trevitchikin korkeapainekone (1812) saivat höyrykoneet yleistymään teollisuuslaitosten ja rautateiden voimanlähteinä. Höyrykattiloiden määrän kasvaessa myös niiden vauriotapausten määrä kasvoi. Höyrykattiloiden repeämisten ja räjähdysten syyt luokiteltiin neljään ryhmään: Väärä suunnittelu, huolimaton valmistus, kuluminen ja korroosio sekä huolimaton käyttö. Saostumien muodostuminen kattilan sisälle, korroosio ja huolimaton valmistus olivat tärkeimmät syyt. 1890-luvulla Iso-Britanniassa noin puolet kattilavaurioista ja Yhdysvalloissa vajaa kolmasosa vaaratilanteista johtui korroosiosta. Höyrykattiloiden sisäpuolinen korroosio ilmeni esimerkiksi saumojen korroosiona, pistekorroosiona tai urina kun liitoksen

kohdalle pystyi kertymään saostumia, kuva 8. Jos korroosioauriot olivat yksittäisiä, höyrykattilaan tuli yleensä vuoto, mutta jos vaurioita oli useita tai vaurio oli sauman kohdalle muodostunut pitkä ura, räjähdys oli mahdollinen. [54]



Kuva 8. Höyrykattiloiden korroosiovaurioita, (a) sauman korroosio, (b) pistekorroosio ja (c) syvä ja terävä ura [54].

Takorauta, valurauta ja teräs olivat tärkeimmät käyttömetallit ja korroosiotutkimus keskittyi ainoastaan niihin lähes sadan vuoden ajan. Takoraudan korroosiosta on kirjoitettu ilmeisesti ensimmäisen kerran 1790, kun Pariisin St. Marie -kirkossa havaittiin ruostekerroksen suojaavan alla olevaa rautaa [4]. Valuraudan grafitoituminen on dokumentoitu ensimmäisen kerran vuonna 1828 [4]. Robert Mallet aloitti tutkimuksensa valuraudan korroosiosta vedessä 1837 ja julkaisi koetuloksensa 1840 ja 1843. Valuraudalla aloitettuja koesarjoja täydennettiin takoraudalla ja teräksillä sekä testaamalla kuumasinkitystä ja sinkkimaalejakin [55-57]. Takoraudan ja teräksen välillä ei 1800- ja 1900-lukujen vaihteessa havaittu eroja korroosionopeudessa, mikäli niiden puhtaus ja seosaineet olivat samanlaisia [58]. Valurauta taas oli 2-3 kertaa kestävämpää kuin takorauta, erityisesti likaisissa vesissä ja ilmastoissa [27].

A. Sang totesi 1910 ilmestyneessä raudan ja teräksen korroosiota käsitelleessä kirjassaan, että niiden tuhoutuminen on nopeampaa kuin puun, betonin ja muiden rakennemateriaalien [59]. Koska rautaa ja terästä käytettiin yhä enemmän ja yhä vaativammissa kohteissa, korroosion estäminen oli tärkeää rakenteiden säilymisen, toimivuuden ja turvallisuuden takia. A. Cushman ja H. Gardner toivat samana vuonna omassa kirjassaan esille sen, että materiaalien valmistusmäärien kasvaessa niiden laatu oli heikentynyt [58]. Tällä viitattiin ilmeisesti siihen, että materiaalien laatuvariaatiot olivat kasvaneet eikä laadunvarmistus ollut pysynyt tuotantomäärien kasvussa mukana.

Teräksen korroosio-ongelmat saatiin hallittua kun kehitettiin toimivia korroosionestomaaleja, ryhdyttiin käyttämään kuumasinkitystä sekä lisäksi joissakin kohteissa katodista suojausta. Maalauksen käyttö alkoi kehittyä 1800-luvun puolivälissä sekä ilmastollisen korroosion että meriveden aiheuttaman korroosion estämiseen. Rakenteen kestävyys kannalta maali ja sen ominaisuudet olivat yhtä tärkeitä kuin rakenteessa käytetty teräs ja sen ominaisuudet. Toimivia maalien sideaineita ja pigmenttejä ei kuitenkaan ollut montaa ja maalaustyön tekeminen oli työlästä ja riippui paljon säästä. Vielä 1900-luvun alussa materiaalivahvuudet saattoivat olla viisinkertaisia tarvittavaan kuormankantokykyyn verrattuna, koska ruostuminen oli nopeaa eikä kunnollisia korroosionestomaaleja ollut [41]. Luonnosta saatavien sideaineiden, kuten hapettumalla kuivuvien öljyjen ja kivihiilitervan, rinnalle kehitettiin synteettiset alkydimaalit 1920-luvulla, kloorikautsu 1930-luvulla, sinkkipohjamaalit, epoksit ja korkeiden lämpötilojen silikoni 1950-luvulla sekä polyuretaanit ja paksut poly- ja vinyylisteripinnoitteet 1960-luvulla [60,61]. Kuumasinkitys teräksen suojana alkoi yleistyä 1800-luvun puolivälissä ilmastollisen korroosion estämiseen [62,63]. Katodinen suojaus uhrautuvilla anodeilla alkoi yleistyä laivojen potkureiden, peräsinten ja lauhduttimien suojaukseen 1800-luvun lopulla ja 1900-luvun alussa. Putkilinjastojen katodinen suojaus kehitettiin 1920-luvulla mutta menetelmät alkoivat yleistyä vasta 1930- ja 1940-luvuilla kun putkien ulkopinnoille ymmärrettiin laittaa riittävän eristäviä pinnoitteita [5].

Kupari on teräksen ja alumiinin jälkeen kolmanneksi eniten käytetty metalli. Kuparin tärkeät ominaisuudet ovat sähkön- ja lämmönjohtokyky, muovattavuus, korroosionkestävyys ja ulkonäkö. Seostamalla saadaan paremmat mekaaniset ominaisuudet, valmistettavuus ja joillakin seoksilla myös korroosionkestävyys kuin puhtaalla kuparilla. Tärkeimmät seosryhmät ovat messingit (Cu-Zn), tinapronssit (Cu-Sn), alumiinipronssit (Cu-Al) ja kupronikkelit (Cu-Ni). Yleensä seoksissa on muitakin seosaineita. Messingit, joissa on alle 38 % sinkkiä, ovat homogeenisia α -messinkejä. Paljon kuparia sisältävät α -messingit ovat punaisia ja paljon sinkkiä sisältävät keltaisia. Yli 38 % sinkkiä sisältävissä α/β -messingeissä on myös kovaa β -faasia. Messinkien lujuus kasvaa sinkkipitoisuuden kasvaessa mutta samalla korroosionkestävyys huononee. Pronssien mekaaniset ominaisuudet ja korroosionkestävyys ovat parempia kuin messinkien. Seoksia, joilla on pronssin tyyppillinen punasävy, kutsutaan usein pronssiksi vaikka ne olisivat koostumukseltaan jotain muuta kuin kuparia ja tinaa. Kupronikkeleissä päämetalli on kupari, johon on seostettu 10–30 % nikkeliä ja lisäksi mangaania ja rautaa. Ne ovat korroosionkestäviä muun muassa merivedessä. Lisäämällä kuparin ja nikkelin seokseen sinkkiä saadaan uushopeaa, jolla on hopean ulkonäkö ja joka pysyy kirkkaana ilmastorasituksessa.

Ennen teollista aikakautta kuparin tärkeimmät käyttökohteet perustuivat sen riittävään lujuuteen erityisesti silloin kun rautaa ei ollut saatavissa riittävästi, korroosionkestävyyteen ilmastossa ja kykyyn torjua biologista kasvustoa. Kuparia käytettiin esimerkiksi laivojen nauloissa. Taottu kuparinaula oli riittävän luja mutta ei kuitenkaan hauras ja se kesti laivan liikkeestä ja rungon elämisestä aiheutuneet voimat. Roomalaiset käyttivät kupari- ja pronssiosia rakennusten kivien liittämiseen. Merkittävien rakennusten katoissa kuparia on käytetty mahdollisesti jo 400-luvulta eKr., ja varmuudella ainakin Rooman Pantheonissa 100-luvulla jKr. [64]. Kuparin korroosionkestävyys ilmastossa perustuu sen pinnalle muodostuvaan mustaan oksidikerrokseen, joka reagoidessaan ilman epäpuhtauksien kanssa muodostaa erivärisiä yhdisteitä, kuva 9. Yhdisteiden muodostumisnopeus riippuu epäpuhtauksista ja märkänäöloajasta ja se on nykyään Euroopassa 20–70 vuotta. Kuivissa puhtaissa olosuhteissa esimerkiksi Australiassa kuparikatot saattavat olla mustia vielä 80–90 vuoden kuluttua [65].



Kuva 9. Tallinnan Olaviste-kirkon tornin vihreäksi patinoitunutta ja mustaa kuparipinnoitetta 2009.
Copyright Jari Aromaa.

Kuparin havaittiin torjuvan sekä laivamatoja että pohjaan tarttuvaa kasvustoa, minkä jälkeen laivojen liijypinnoitteista luovuttiin. Ensimmäiset maininnat kuparin käytöstä ovat vuodelta 1625, jolloin ehdotettiin kuparia sisältävän pinnoitteen käyttöä. Pinnoitteen tehoaineena oli ilmeisesti kalkosiitti Cu_2S tai kupariarseenimineraali [66]. Noin sata vuotta myöhemmin (1728) ehdotettiin valssattujen kuparilevyjen käyttöä pinnoitteena, mutta

käytännössä kuparointi tehtiin hakkaamalla runkoon kuparinauloja niin tiiviisti, että ne muodostivat lähes peittävän pinnoitteen. Ensimmäinen kuparilevyillä suojattu alus oli Kuninkaallisen Laivaston HMS *Alarm*, joka pinnoitettiin 1758. Kuparipinnoitus toimi kuten oli toivottu mutta jo ensimmäisellä matkalla havaittiin, että levyjen kiinnittämiseen käytetyt rautanaulat syöpyivät. Ratkaisuksi suositeltiin kuparin ja raudan eristämistä toisistaan tai niiden pitämistä riittävän välimatkan päässä toisistaan. Kopio HMS *Alarmin* matkan raportista on viitteen [39] liitteenä.

Kuninkaallinen Laivasto jatkoi kokeita laivojen kuparoinnilla ja 1780 kuparointi oli yleisesti käytössä. Kuparoinnilla tavoiteltiin lisää nopeutta ylliotteen saamiseksi Ranskan laivastosta, joka oli kasvuston takia hitaampi. Kuparin kulumisen oli kuitenkin melko nopeaa, minkä takia Amiraliteetti antoi Sir Humphry Davylle tehtäväksi tutkia keinoja kuparin korroosion estämiseksi. Davy osoitti, että katodinen suojaus estää korroosion, mutta samalla menetettiin kuparin kyky estää kasvustoa. Loppujen lopuksi 1830-luvulla arvioitiin, että kuparin kulumisen kustannukset olivat pienemmät kuin laivamatojen ja kasvuston kustannukset [39]. Kuparilla, kupariseoksilla ja kupariyhdisteillä on ollut käyttöä nykypäiviin saakka merivesisovelluksissa kasvuston estämisessä.

Kuparin tärkeimmiksi käyttökohteiksi tulivat teollisen vallankumouksen myötä sähkötekniikka, sähköinen tiedonsiirto ja rakennustekniikka. Sähköteollisuuden kehittyessä 1800-luvun puolivälissä puhtaasta, hyvin sähköä johtavasta kuparista tuli kriittinen metalli energian ja valaistuksen suhteen. Ensimmäiset katujen sähkövalaistukset rakennettiin käyttäen valokaari-lamppuja 1870-luvun lopulla. Kaupunkeihin valaistusverkostojen kuparijohtimia ei aluksi aina pinnoitettu vaan ne asennettiin maahan kaivettuihin betonisiin tai keraamisiin kaapelikanaviin, joiden oli tarkoitus pysyä kuivina. Esimerkiksi Pariisissa kanavat eivät pysyneet kuivina vaikka ne olivat pohjaveden pinnan yläpuolella. Elektrolyysi-ilmiöt saivat aikaan vedyn, hapen ja kloorikaasun seoksen, joka saattoi räjähtää. Ongelman ratkaisemiseksi kaapelit pinnoitettiin bitumilla [47]. Yksityiseen käyttöön valokaari-lamput olivat liian tehokkaita ja siksi niitä käytettiin vain katuvalaistukseen ja julkisten rakennusten valaisemiseen. Sähköverkkojen yleistyminen alkoi vasta Edisonin ja Swanin 1878–1879 kehittämistä hehkulamputa. Ensimmäinen sähkölaitos paikkakunnan valaisemiseksi oli Godalmingissa, Surreyssa 1881. Godalmingissa tuotettiin vesivoiman käyttämällä generaattorilla energiaa kolme vuotta kunnes se havaittiin liian epävarmaksi ja epätaloudelliseksi. Kuparin sähkönjohtavuuskaan ei ollut vielä riittävän hyvä, eikä sähköä saatu siirrettyä montaa sataa metriä käyttäjille riittävän suurella jännitteellä [67].

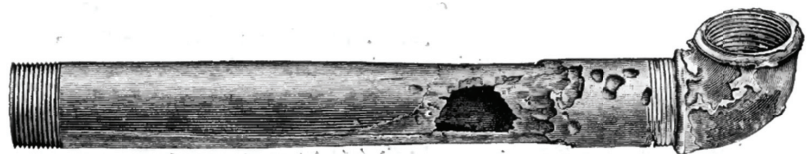
Maanpäälliset lennätinlinjat tulivat käyttöön 1830- ja 1840-luvuilla. Ensimmäiset merenalaiset kaapelit laskettiin 1840-luvulla ja 1851 valmistui yhteys Englannin ja Ranskan välille Doverista Calais'iin. Kaapeliyhteyttä Atlantin poikki yritettiin laskea ensimmäisen kerran 1857 mutta kaapeli katkesi ja uusi kaapeli saatiin laskettua 1858. Pitkässä kaapelissa ongelmaksi paljastui kuparin epäpuhtauksista aiheutuva vastus, kaapelin eristys ei ollut riittävän hyvä, liitokset eivät kestäneet ja kaapeli vielä tuhottiin käyttämällä liian suurta virtaa. Uutta ”high conductivity” -kuparista valmistettua kaapelia saatiin odottaa vuoteen 1866, ja tästä kahden kaapelin linjasta tuli kaupallinen menestys. Puhelinlinjoja ja puhelinkeskuksia alettiin ottaa käyttöön 1870-luvulla. Näissä tarvittiin sekä kuparia linjoihin että lujia ja korroosionkestäviä kupariseoksia puhelinkeskusten sähköisiin kontakteihin [64,67].

Kupari soveltuu käyttöveteen sen korroosionkestävyyden ja lämmönjohdavuuden takia. Ensimmäinen esimerkki kuparin käytöstä vesijohtona on ilmeisesti egyptiläisen faaraan Sahun aikaisessa temppelissä ollut 250 m pitkä taotuista kuparilevyistä valmistettu putki 2400-luvulta eKr. [5]. Roomalaiset käyttivät kupariseoksia vesijohtojärjestelmiensä pumpuissa, hanoissa ja liittimissä, mutta putkistoihin kupari oli liian arvokasta. Kuparia on käytetty vesijohdoissa 1800-luvun lopulta alkaen, mutta sen käyttö alkoi yleistyä toisen maailmansodan jälkeen, kun 1920-luvulla oli kehitetty ohutseinämäisten putkien valmistustekniikka ja juotosliitokset. Kuparin korroosionkestävyys käyttövesissä riippuu voimakkaasti veden ominaisuuksista ja putkien valmistustekniikasta. Happamat ja pehmeät vedet voivat saada aikaan kuparin yleistä korroosiota, ja näitä ongelmia on raportoitu 1950-luvulta saakka. Kuparin yleinen korroosio saa aikaan sinisen tai vihreän veden häiriöitä, ja veden kuparipitoisuus saattaa olla useita mg/l⁷. Veden ominaisuuksilla ja erityisesti liuenneilla suoloilla voi olla hyvin monimutkaisia vaikutuksia sisäpinnalle muodostuviin reaktiotuotekerroksiin ja pistekorroosioon. Ensimmäiset pistekorroosiotapaukset havaittiin 1950-luvulla kylmässä käyttövedessä ja ne liitettiin valmistuksessa jääneisiin hiilikalvoihin. Vaikka hiilikalvot nykyään poistetaan, kylmän veden pistekorroosiota esiintyy edelleen. 1960-luvulla todettiin Ruotsissa lämpimässä vedessä pistekorroosiota, joka liittyi veden happamuuteen, korkeaan sulfaattipitoisuuteen ja pieneen alkaliteettiin. Myöhemmin on todettu myös pehmeiden vesien aiheuttamaa pistekorroosiota, jossa muodostuu runsaasti korroosiotuotteita, sekä mikrobien aiheuttamaa pistekorroosiota. Kuparilla voi esiintyä myös eroosiororroosiota, jos virtausnopeudet ovat liian suuria. Kohteesta riippuen veden nopeus on rajoitettu yleensä 0,5-2 m/s [68].

⁷ EU-direktiivissä 98/83/EY tavoite on enimmillään 2 mg/l Cu. USEPA ”Lead and Copper Rule” mukaan kuparin suurin pitoisuus on 1,3 mg/l.

Kupari ja kupariseokset ovat korroosionkestäviä ilmastorasituksessa, makeissa vesissä, merivedessä sekä laimeissa pelkistävässä hapoissa. Kupariseoksista pronssien käyttö yleistyi keskiajalla, kun valettuja seoksia ryhdyttiin käyttämään muun muassa kirkonkelloihin, merkittävien rakennusten oviin, tykkeihin ja keittopatoihin [12]. Messinkejä valmistettiin erilaisilla koostumuksilla eri käyttötarkoituksiin: 12–15 % sinkkiä sisältäviä kullan värisiä messinkejä käytettiin taide- ja koriste-esineisiin, noin 30 % sinkkiä sisältäviä seoksia käyttöesineisiin ja 40–50 % sinkkiä sisältäviä seoksia juotteena [67]. Messingistä valmistettiin kellojen koneistoja ja laivoissa tarvittavia navigointilaitteita, koska messinki kesti hyvin korroosiota ilmastossa. Höyrykoneiden kehittyessä ja yleistyessä messingistä valmistettiin erilaisia osia höyryn virtauksen hallintaan [64].

G.D. Bengough totesi ensimmäisessä raportissaan ei-rautametallien korroosiosta vuonna 1911, että kuparimetalleja oli käytetty lähinnä laivojen runkojen pinnoitteena ja höyrykoneiden putkistoissa. Kuparimetallien korroosio-ongelmat olivat tulleet ja menneet kunnes 1900-luvun vaihteessa niistä tuli epidemia erityisesti höyrykoneissa ja erityisesti messinkien kanssa [69]. Kuparimetallit edellyttivät hyvin puhdistetun veden käyttöä, jotta ne eivät syöpyisi, joskin joissakin tapauksissa laivojen putkistot pysyivät käyttökunnossa juuri puhdistamattomasta vedestä tulleiden saostumien ansiosta [70]. Kuvassa 10 on esimerkki höyrykattilassa olleesta messinkiputkesta, joka syöpyi rasvaa sisältäneen veden takia. Höyrykoneiden ja höyrykattiloiden sisäosiin kuparimetallien käyttöä ei korroosion takia enää suositeltu 1900-luvun ensimmäisenä vuosikymmenenä.



(From "The Locomotive," Hartford S. B. I. & I. Co.)

FIG. 25.—Corroded Brass Pipe from the Interior of a Boiler.

Kuva 10. Rasvapitoisen syöttöveden aikaansaamaa korroosiota höyrykattilan sisäpuolella olleessa messinkiputkessa [70].

Kuparin ja kupariseosten tärkeäksi käyttökohteeksi muodostui meriteknikka. Messinkejä käytettiin useissa kohteissa, joissa vaadittiin lujuutta ja korroosionkestävyyttä. Ensimmäiset seokset olivat yksinkertaisia runsaasti sinkkiä sisältäviä inhiboimattomia messinkejä, kuten Muntz-metalli CuZn40 ja CuZn33 , joiden ongelma oli sinkinkato [40]. Jos sinkinkatoa ei esiintynyt, nämä seokset saattoivat kestää kymmeniä vuosia. Sinkinkatoa kyettiin estämään pienentämällä sinkkipitoisuutta, mikä tosin heikensi

mekaanisia ominaisuuksia, ja lisäämällä tinaa ja arseenia. Yksinkertaisten messinkien ongelma oli myös niiden pehmeys, joten ne eivät kestäneet suuria virtausnopeuksia putkistoissa ja lämmönvaihtimissa. Runsaasti sinkkiä sisältävillä messingeillä saattoi esiintyä myös jännityskorroosiota. Pronssit olivat kalliimpia kuin messingit, ja niitä käytettiin erikoiskohteissa, joissa tarvittiin parempia mekaanisia ominaisuuksia, kuten esimerkiksi venttiileissä, pumpuissa ja potkureissa. Kupronikkeleitä alettiin käyttää meriteknikassa 1940-luvulla. Seoksien koostumustyyppit olivat CuNi10 ja CuNi30. Kupronikkeliä käyttö kasvoi voimakkaasti erilaisissa merivesiputkistoissa ja merivesilämmönvaihtimissa 1950-luvulla. Kupronikkelit kestävät hyvin puhtaassa ilmastetussa vedessä, mutta korroosiota on havaittu sulfideja sisältävissä vesissä, kun virtausnopeus on liian suuri tai kun kupronikkeli on kytketty jalompaan metalliin kuten titaaniin [40].

Tinattu rautalevy muodostui tärkeäksi käyttöesineiden materiaaliksi jo keskiajalla. Tinatut esineet kestivät hyvin syöpymättä niin kauan kuin tinapinnoite oli ehjä. Tinattua rauta- ja teräslevyä käytettiin 1800-luvulla rakennusten katoissa, ja ne kestivät hyvin ilman maalaustakin, kunhan tinaus oli tehty puhtaalle pinnalle eikä tinassa ollut epäpuhtauksia. 1900-luvun alussa havaittiin, että tinapinnoitetut katot eivät enää kestäneet korroosiota, koska tinakylvyt eivät olleet puhtaita ja ne sisälsivät muun muassa lyijyä ja antimonia [47]. Tinapinnoitteet valmistettiin aluksi kuumaputuksella, mutta varsinkin ohuet pinnoitteet tehdään nykyään sähkösaostamalla, koska sillä saadaan tasaisempi pinnoite [35].

Tina on amfoteerinen metalli, joka kestää korroosiota neutraaleissa olosuhteissa. Korroosionkestävyys perustuu tina(IV)oksidikerrokseen. Tinan tärkeimmiksi käyttökohteiksi muodostuivat 1900-luvun alkupuolella tislattun veden kanssa kosketuksissa olevat laitteet, ruoan ja säilykkeiden valmistuksessa käytetyt laitteistot ja astiat, säilykepurkit, maidon keräily, jalostuksen ja jakelun laitteet ja astiat sekä varsinkin merivesisovellusten pronssiseokset [71]. Nykyään tinan kulutuksesta noin kolmasosa käytetään juotomateriaaleissa, neljäsosa pinnoitteina ja noin 15 % metalliseoksissa. Taloudellisesti merkittävin tinan korroosio-ongelma on ehkä ollut säilykepurkeissa tapahtunut korroosio. Tinaa alettiin käyttää säilykepurkeissa 1800-luvun alussa. Tinan suojauskyky perustui osin tiiviiseen pinnoitteeseen mutta ehkä enemmän tinakompleksien antamaan katodiseen suojaan. Korroosio saattoi johtaa tölkin sisäpuolen tummumiseen ilman suurempia vaikutuksia tuotteeseen mutta kylläkin kuluttajien asenteisiin, tuotteen ominaisuuksien muuttumiseen, jolloin tuote saattoi olla pilalla, tai purkin syöpymiseen puhki. Säilykepurkkien korroosio-ongelmat saatiin pääosin ratkaistua 1920–30-luvuilla käyttämällä sisäpuolista lakkausta ja varmistamalla purkin sisälle hapettomat olosuhteet [71].

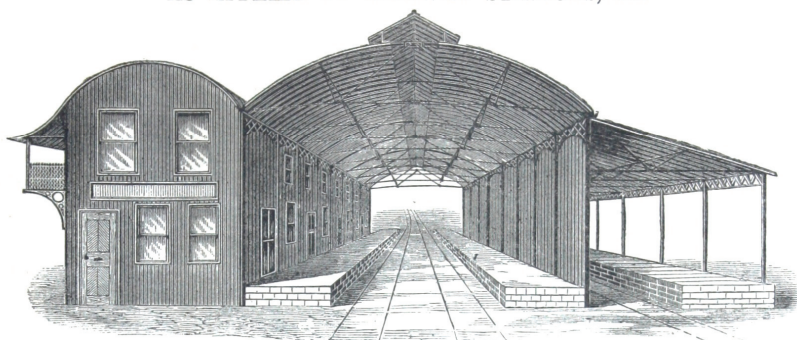
Tinalla esiintyy myös tuhoutumismuoto, jota on kuvattu fysikaaliseksi korroosioksi [71]. Tinan haurastuminen eli tinarutto oli havaittu 1900-luvun alussa ja esimerkkinä on mainittu tinaharkkojen mureneminen talven aikana lämmittämättömissä varastoissa Venäjällä [23]. Haurastuminen johtuu kiderakenteen muutoksesta eikä siihen liity kemiallisia tai sähkökemiallisia korroosioreaktioita.

Sinkkiä opittiin valmistamaan länsimaissa 1730-luvulla. Ensimmäinen sulatto Bristolissa kykeni tuottamaan 400 kg sinkkiä 70 tuntia kestäneessä panosprosessissa. Vasta 1807 menetelmää parannettiin Belgiassa niin, että sinkkiä voitiin tuottaa suuria määriä. Sinkin käyttökohteiksi tulivat muun muassa messinkiseokset, raudan ja teräksen sinkitys, kattopelti sekä myöhemmin tarkkuusvalu ja paristot [12,13]. Sinkin korroosionkestävyys ilmastossa ja neutraaleissa vesiliuoksissa on yleensä hyvä. Seostamatonta sinkkilevyä käytettiin 1860-luvun Pariisista alkaen 1960-luvulle saakka vesikaistoissa, minkä jälkeen se korvattiin lujemmilla kupari- ja titaaniseostetuilla lajeilla [63]. Kattopeltinä pinnoittamaton sinkkilevy saattoi kestää kymmeniä vuosia puhtaassa ilmastossa, mutta fossiilisten polttoaineiden rikki syövytti sinkkiä niin, että maalaus oli tarpeen [47].

Sinkin tärkein käyttökohde on nykyään rautametallien korroosiosuojaus. Yli puolet sinkin kulutuksesta käytetään korroosionestopinnoitteisiin. Pinnoitteita valmistetaan kuumasinkityksellä, sähkösaostamalla, mekaanisesti, sherardisoimalla, termisellä ruiskutuksella sekä maaleina, joissa sinkki on sideaineeseen lisättynä. Lisäksi sinkkiä käytetään uhrautuvina anodeina katodisessa suojauksessa. Kuumasinkitystä teräksen suojaamiseksi korroosiolta on kokeiltu ilmeisesti ensimmäisen kerran Ranskassa 1742 [62]. Ensimmäiset patentit kuumasinkitykselle myönnettiin Ranskassa ja Englannissa 1836–1840 [2]. Kuumasinkityksen tekniikka kehittyi nopeasti 1840-luvulla Englannissa, joka oli johtava teollisuusvaltio. Eräs merkittävä käyttökohde kuumasinkitylle raudalle ja teräkselle oli nopeasti pystytettävät rakennukset ja niihin kehitettiin myös kuumasinkitty aaltopelti [62]. Kuvassa 11 on esimerkki vuodelta 1884 Glasgow'ssa toimineen A. & J. Main & Co. myyntiluettelon rautatieasemasta, jossa on käytetty kuumasinkittyä rauta- ja teräsosia. Puolalainen Tadeusz Sendzimir kehitti 1930-luvulla jatkuvatoimisen teräsohutlevyn kuumasinkityksen. Kun tähän yhdistettiin tarkka pinnoitepaksuuden hallinta ilmaveitsillä, saatiin varsinakin autoteollisuuteen lujia ja korroosionkestäviä teräksiä [62]. 1960-luvulta alkaen on kehitetty ja otettu käyttöön Galfan-tyyppisiä pinnoitteita, joissa on noin 5 % alumiinia ja Aluzink-tyyppisiä pinnoitteita, joissa on noin 55 % alumiinia. Kuumasinkityn teräksen tuotantokapasiteetti on ylittänyt 100 miljoonaa tonnia 2000-luvun alussa [62].

1877 GALVANIZED IRON

AS APPLIED TO RAILWAY STATIONS, &c.



Kuva 11. Esimerkki kuumasinkitystä raudasta ja aaltopellistä valmistet-
tavasta rakennuksesta. Lähde A. & J. Main & Co. myyntiluettelo
vuodelta 1884, "Illustrated catalogue of galvanized iron roofing
and shedding, iron structures, &c. : patent portable steel rail-
ways, railway plant, iron bridges, &c."
<http://archive.org/>

Sinkkianodien käyttöä on kokeiltu jo 1800-luvun alussa. Humphry Davy totesi 1820-luvulla, että sinkki suojaa sekä valurautaa että kuparia ja käy-
tännön testeissä laivoihin asennettiin ensin valurauta-anodit ja myöhem-
min sinkkianodit kuparia suojaamaan hyvin tuloksin [5]. Mallet havaitsi
toisaalta 1840-luvulla tekemissään upotuskokeissa, että sinkki ei aina suo-
jannut rautaa merivedessä. Selitys voi olla käytetyn sinkin epäpuhtaudessa,
koska Mallet mainitsi sinkkianodien muodostaneen tiiviitä korroosiotuote-
kerroksia, jotka liittyvät usein liian suureen rautapitoisuuteen. Mallet ha-
vaitsi myös, että seostamalla sinkkiä jalommilla metalleilla anodit toimivat
paremmin. Mallet testasi tosin anodeina vain kuparilla tai tinalla seostettua
sinkkiä vaikka alustavissa kokeissa hänellä oli myös myöhemmin seosai-
neena käytetty elohopea [56,57].

Sinkkianodeja käytettiin höyrykattiloiden sisäpuolisen korroosion estämi-
seksi Davyn keksinnöistä alkaen. Sinkkianodit toisinaan toimivat ja toisi-
naan eivät. Anodien ongelmia olivat epäpuhtauksien aiheuttamat passivoi-
tuminen, korroosio ja mureneminen sekä myöhemmin se, että niiden pola-
risointikyky ei riittänyt korkeapainekattiloiden edellyttämässä puhdistetus-
sa vedessä. Sinkkianodeja käytettiin myös laivojen kuparisten lauhduttimi-
en suojaamiseksi merivesipuolella 1860-luvulta alkaen. Tässäkin kohteessa
sinkkianodit toisinaan toimivat ja toisinaan eivät. Raudasta valmistetut
lauhduksien päätykammiot ja rauta-anodit suojasivat varmemmin [53].

Yhdysvalloissa ehdotettiin 1900-luvun alussa uhrautuvien sinkkikappa-
leiden käyttämistä rakennusten teräspaalujen suojaamiseksi hajavirtakor-
roosiolta. Sinkkimateriaaliksi ehdotettiin toisaalta kuumasinkityksestä

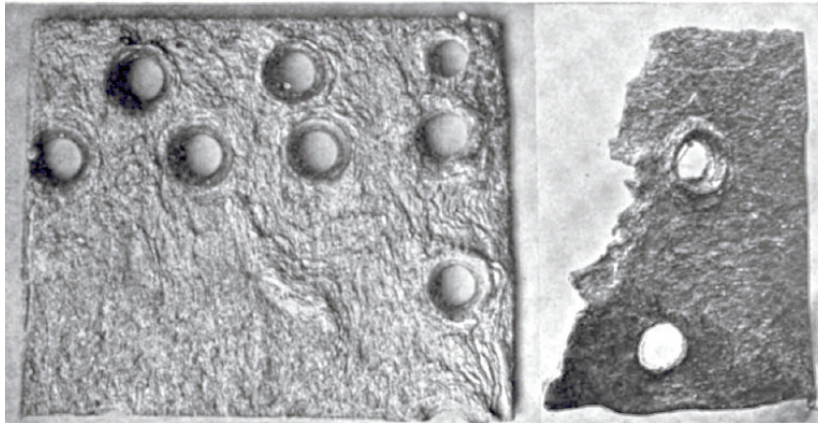
kertyvää sinkki-rautajätettä ja toisaalta mahdollisimman puhdasta sinkkiä, mutta ratkaisujen kustannuksia epäiltiin liian suuriksi [72]. Putkilinjastojen suojaus uhrautuvilla anodeilla ei ollut kovin suosittua epävarman onnistumisen vuoksi ja Yhdysvalloissa oli 1930-luvun alussa suojattu vain 300 kilometriä [5]. Sinkkianodien suojausteho ei yleisen käsityksen mukaan ollut riittävä, mutta syy saattoi olla siinä, ettei putkia pinnoitettu ulkopuolelta ja siksi virran tarve oli suuri.

Teräslaivojen korroosiosuojaus uhrautuvilla anodeilla yleistyi ensimmäiseksi Kuninkaallisen Laivaston aluksissa. Runkojen suojauksessa sinkkianodeja käytettiin peräosissa, koska pronssipotkurit saivat aikaan teräksen korroosiota, sekä erityiskohteissa kuten putkistojen läpivienneissä. Katodisen suojauksen toimivuus laivojen suojauksessa ei ollut erityisen hyvä yli sataan vuoteen, koska suojauksia ei osattu suunnitella, sinkkianodit passivoituivat ja anodit saatettiin jopa maalata niiden kulumisen hillitsemiseksi. Koko rungon suojausta alettiin toteuttaa vasta 1950-luvulla Kanadan laivastossa [73]. Raudan merkitys sinkkianodien aktiivisuuteen selvitettiin 1950-luvulla Yhdysvaltain laivaston koesarjoissa, ja silloin raudan sallitaksi maksimipitoisuudeksi määritettiin 0,0015 % [63].

Alumiini on nykyään toiseksi eniten käytetty metalli. Alumiiniseosten mekaaniset ominaisuudet ja korroosionkestävyydet poikkeavat toisistaan merkittävästi. Alumiinilla on käyttökohteita rakentamisessa, kuluttajatuotteissa, pakkauksissa, liikenteessä, koneenrakennuksessa sekä lämmön ja sähkönsiirrossa. Alumiinin korroosionkestävyys ilmastossa ja vedessä oli havaittu jo 1860-luvulla [74,75]. Alumiinia kuvattiin käyttäytymiseltään metalliksi, joka on jalometallien ja perusmetallien välillä, sillä se kykeni muodostamaan pinnalleen suojaavan kerroksen ilmassa, vedessä ja laimeissa hapoissa. Alumiinille ennustettiin 1890-luvulla monia kohteita, joissa se korroosionkestävänä, lujana ja kevyenä materiaalina korvaisi tavallisia rakennemetalleja sekä rikkiympäristöissä tummumista kestävänsä hopeaa [75]. Alumiinia suunniteltiin käytettäväksi erilaisissa rakenteissa ja liikennevälineissä sekä erityisesti sotatekniikassa sen keveyden takia, mutta sovellukset yleistyivät vasta kun alumiinia opittiin seostamaan lujuuden kasvattamiseksi. Alumiinista valmistettiin aluksi astioita ja ruokailuvälineitä sekä optisia instrumentteja ja muita esineitä, joissa keveys oli etu.

Puhdas alumiini ei ole erityisen lujaa ja siksi alumiinia kokeiltiin seostaa eri metalleilla. Seosmetalleina käytettiin aluksi muun muassa hopeaa, nikkeliä, kuparia, tinaa, sinkkiä, piitä ja rautaa sekä binäärisinä että ternäärisinä seoksina [75]. Käyttökelpoisissa seoksissa seosaineiden määrä oli yleensä enintään 10–15 %:a. Vaikka erilaisilla seoksilla saatiin parannettua lujuutta muokattavuuden tai ulkonäön kärsimättä niin käytännön kohteissa tuli usein yllätyksiä. Alumiinin korroosionkestävyydestä ei ollut paljoa

kokemuksia, ja vauriota oli paljon. Esimerkiksi Walter Wellmanin 1894 naparetkellä käyttämät kolme venettä olivat merivesirasituksen jälkeen niin syöpynyttä, että niistä saattoi käsin murtaa palasia [47], vuoden 1895 America's Cupin puolustajavene *Defenderin* AlNi-runko syöpyi kahdessa vuodessa (kuva 12) [76] ja Englannissa Yarrow'n telakan 1896 rakentama torpedovene oli heti valmistuttuaan käyttökelvoton AlCu6-seoksen syöpmisen takia [77]. Lujan ja korroosiota kestävän alumiiniseoksen seosaineina oli käytettävä metalleja, jotka olivat epäjalompia kuin kupari ja 1920-luvulla kehitettiin AlMgSi- ja AlMg-seokset sekä 1930-luvulla AlZnMg-seokset.



Kuva 12. Vuoden 1895 America's Cup puolustajavene *Defenderin* AlNi-seoksesta valmistettuja runkolevyjä kuvattuna veneen romutuksen jälkeen [76].

Erkautuskarkenevat alumiiniseokset keksittiin Saksassa 1906 kun hehkutettujen alumiini-kupariseosten havaittiin lujittuvan niiden seistessä viikon verran ilmassa lämpökäsittelyn jälkeen. Seosten kehittäjä Alfred Wilm kutsui niitä ensimmäiseksi nimellä "Hartalumin" mutta muutti sen myöhemmin nimeksi "Duralumin". Seoksia ryhtyi Saksassa valmistamaan Dürener Metallwerke, joka valmisti jo kupariseoksia nimellä "Durana-Metalle", ja lisenssi myytiin muun muassa Vickers Companylle [78]. Wilm patentoi keksintönsä 1906–1909, mutta Vickers Company ja National Physical Laboratory Englannissa sekä US Bureau of Standards Yhdysvalloissa tekivät myös voimakasta kehitystyötä. Englantilaisten uudet keksinnöt seosaineiden käytöstä sekä varsin aggressiivinen julkaisupolitiikka saivat aikaan sen, että 1920-luvulla duralumiinista tuli brittiläinen keksintö ja termillä tarkoitettiin yleensä karkenevia alumiiniseoksia. Saksassa duralumiinin ensimmäinen suunniteltu sovelluskohde oli käsiaseiden lippaat, mutta seos ei kestänyt kuumuutta. Tärkein käyttöalue löytyi ilmailusta, missä tarvittiin lujia ja keveitä materiaaleja. Aluksi duralumiineja käytettiin

ilmalaivoissa, mutta ensimmäisen maailmansodan jälkeen ryhdyttiin valmistamaan kokometallilentokoneita, joissa korroosio olisi ollut liian suuri riskitekijä. Duralumiiniseosten korroosionkestävyys ei ollut hyvä ja varsinkin jännityskorroosion selvittämiseksi tehtiin 1920- ja 1930-luvulla paljon työtä. Lujien alumiiniseosten korroosio-ongelmien ratkaisuksi kehitettiin 1927 myös Alclad eli duralumiini, joka pinnoitettiin puhtaalla alumiinilla valssaamalla metallikerrokset kiinni toisiinsa.

Alumiinin tuotanto kasvoi toisen maailmansodan aikana enimmillään vuonna 1943 kahteen miljoonaan tonniin, mikä oli 16 kertaa enemmän kuin kymmenen vuotta aikaisemmin. Lähes kaikki alumiini käytettiin lentokoneisiin ja sodan päätyttyä sille oli keksittävä uusia kohteita. Ennen toista maailmansotaa valmistettiin pääasiassa AlCu-seoksia, mutta vuoden 1945 jälkeen AlCu-seoksia on käytetty pääasiassa vain lentotekniikassa. Muissa lujuutta vaativissa käyttökohteissa käytetään paremmin korroosiota kestäviä erkautuskarkaistavia AlMgSi- ja AlZn-seoksia. AlMgSi-seoksia voidaan myös pursottaa. Muista alumiiniseoksista AlMg-seokset ovat korroosionkestäviä yleisseoksia. AlMn-seoksia käytetään rakentamisessa. AlSi-seokset ovat myös korroosionkestäviä ja niistä valmistetaan yleensä valettuja osia. Seostamattoman alumiinin tärkein käyttökohde on pakkausmateriaali ja pakkauksista merkittävin on juomatölkki. [77]

Ruostumattoman teräksen seosaineista nikkeli oli keksitty 1750-luvulla ja kromi 1790-luvun lopulla. Kromiseosteisia teräksiä alettiin valmistaa 1870-luvulla, mutta varsinaisia ruostumattomia teräksiä vasta 1910-luvulla. Ruostumattoman teräksen käyttökohteet kehittyivät seuraavasti: Sheffieldin veitset vuonna 1914, lentokonemoottorien venttiilit 1914–1918, lääketieteen välineet, työkalut ja astiat 1919, Victorinoxin Sveitsin armeijan linkkuveitset 1921, Babcock & Wilcoxin höyrykattiloiden putket 1922, Buddin auton korit 1923, ensimmäinen kemikaalisäiliö typpihapolle 1924, luunmurtumien tukemiseen käytetyt implantit 1926, kemiantekniikan laitteistot 1927, arkkitehtuurin ratkaisut, autojen koristelistat ja säiliöautot maidon kuljetukseen 1929 jne. American Iron and Steel Institute muodosti ruostumattomille teräksille vuonna 1933 kolminumeroisen järjestelmän, jossa 300-sarja oli austeniittisille ja 400-sarja ferriittisille ja martensiittisille teräksille. Näistä numerokoodeista tuli pitkään säilyneitä nimityksiä yleisimmille teräslajeille. [29]

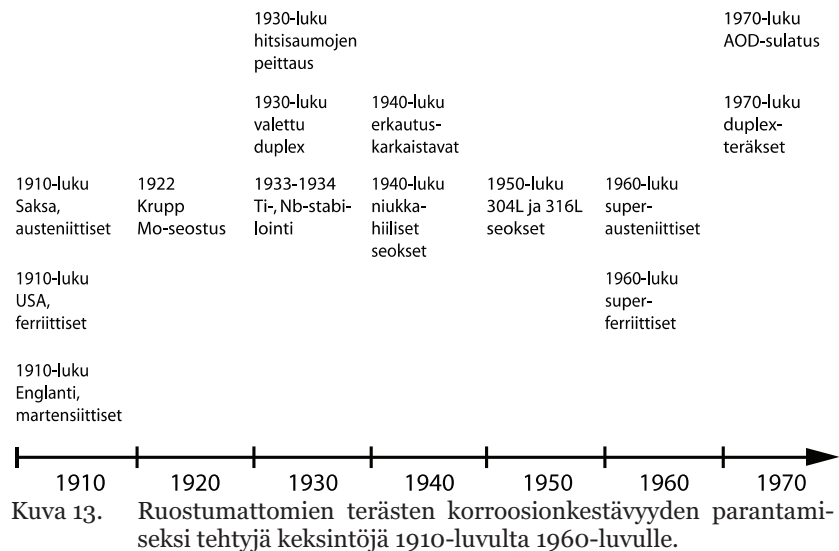
Ruostumattomille teräksille muotoutui jo 1930-luvulla tietyt käyttöalueet teräksen mikrorakenteen ja seostuksen mukaan. Yhdysvalloissa oli jonkin aikaa käytössä terästen luokittelu A-B-C, joka viittasi mikrorakenteeseen. Tämän luokittelun mukaista terästen ominaisuuksien ja sovellusalueitten kuvausta on tiivistetty viitteen [79] pohjalta taulukkoon 1.

Taulukko 1. Ruostumattomien terästen ominaisuuksia 1930-luvulla käytetyn mikrorakenteeseen perustuvan luokittelun pohjalta [79].

	A martensiittinen	B ferriittinen	C austeniittinen
Koostumus	Cr < 16 %, C < 0.4 %	Cr > 16 %	Cr+Ni > 26 %
Hitsattavuus	Hitsattavissa, hitsisauma karkenee, pientä rakeenkasvua	Hitsattavissa, hehkutettava saumojen haurauden poistamiseksi, rakeenkasvun tapahtuessa sauma haurastuu.	Hitsattavissa jos hiilettyminen vältetään. Hitsi ei karkene. Vain niukkaahiilisiä ja stabiloituja lajeja saa käyttää syövyttävissä olosuhteissa
Korroosio	Kestää ilmastossa, vedessä, höyryssä ja kemikaaleissa kun Cr > 11,5 %. Jos hiiltä on paljon niin karkaistava ja päästettävä.	Parempi korroosionkestävyys kuin ryhmällä A. Sopii hyvin typpihappoon ja muihin hapettaviin happoihin.	Korroosionkestävyys riippuu seosainepitoisuudesta. Yleisesti korroosionkestävyys on parempi kuin ryhmillä A ja B. Erityisen kestäviä orgaanisissa hapoissa. Piste-syöpymää seisovissa olosuhteissa sekä saostumien alla.
Hilseily	Kestää jatkuvaa käyttöä yli 650 °C, joissakin kohteissa yli 800 °C	Parempi kestävyys kuin ryhmällä A, erityisesti kun Cr > 25 % kestää pelkistävissä olosuhteissa 1150 °C, hapettavissa olosuhteissa sulamispisteeseen ja rikki-ympäristöjä 980 °C saakka.	Kestävät hyvin korkeita lämpötiloja ja syövyttäviä olosuhteita. Rikkiympäristöissä nikkelipitoisuuden on oltava pieni.

Ruostumattomilla teräksillä esiintyi niiden käyttöönotosta alkaen erilaisia paikallisia korroosiomuotoja kuten piste- ja rakokorroosiota, raerajakorroosiota ja jännityskorroosiota, joita ei aina ollut helppoa ratkaista [40]. Raerajakorroosio ja pistekorroosio seisovassa merivedessä olivat merkittävimmät ongelmat 1920-luvulla ja 1930-luvulla. Korroosion estämiseksi muokattiin ruostumattomien terästen koostumusta ja mikrorakennetta sekä kehitettiin tuotteiden valmistusmenetelmiä. 1910-luvulla kehitettyjen terästen ensimmäinen tärkeä muunnos oli Kruppin 1922 patentoima austeniittisten ruostumattomien terästen molybdeeniseostus, jolla parannettiin korroosionkestävyyttä pelkistävissä olosuhteissa. Niukkaahiilistä terästä valmistettiin ensimmäisen kerran Englannissa 1920-luvun alussa kun niukkaahiilistä ferrokromia oli saatavilla riittävästi [80]. Saksassa keksittiin 1920-luvun lopulla rajoittaa hiilipitoisuutta raerajakorroosion estämiseksi, mutta kannattavasti riittävän matalaan hiilipitoisuuteen ei päästy ennen kuin vasta 1940-luvulla. 1933–1934 keksittiin titaani- ja niobiseostuksen käyttö sitomaan hiiltä ja estämään raerajakorroosiota [29,40]. Valettuja duplex-teräksiä ryhdyttiin valmistamaan 1930-luvulla. Duplex-teräksillä oli

pienempi taipumus raerajakorroosioon kuin austeniittisilla teräksillä koska tuohon aikaan austeniittisten terästen hiilipitoisuutta ei ollut helppoa saada riittävän pieneksi [29]. Duplex-teräkset alkoivat yleistyä vasta 1970-luvulla AOD-sulatuksen tullessa käyttöön. Erkautuskarkaistavat teräkset keksittiin 1929, mutta kaupallisesti niiden valmistus alkoi 1940-luvun lopulla. Ruostumattomien terästen peittäus passiivikerroksen vahvistamiseksi oli käytössä 1930-luvulla [29]. Eräitä keksintöjä sekä eri teräslajien ja käytäntöjen yleistymistä on esitetty kuvassa 13.



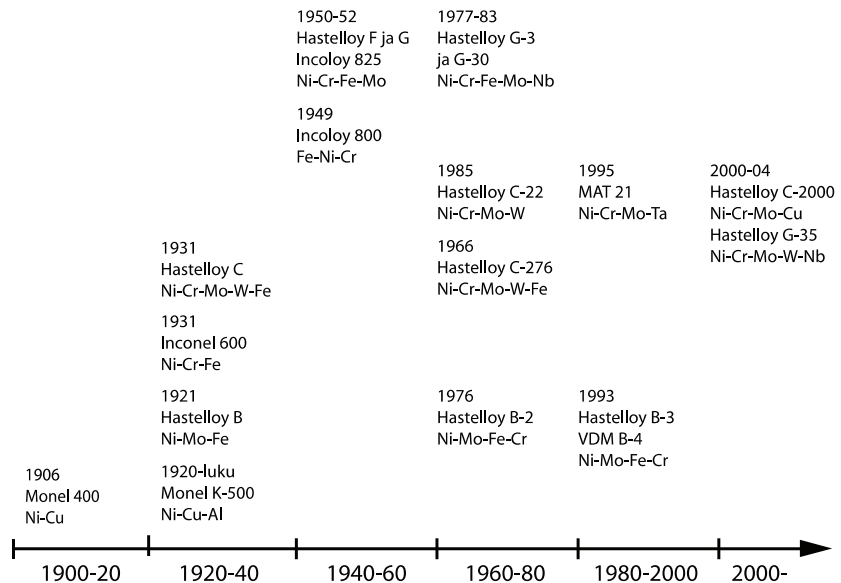
Nikkeliä osattiin valmistaa jo vuonna 1838, mutta sen tuotanto oli alle 1000 tonnia vuodessa vuoteen 1876 saakka. Nikkelin tarve alkoi kasvaa voimakkaasti kun huomattiin sen parantavan teräksen mekaanisia ominaisuuksia. James Rileyn vuonna 1889 kehittämä 4,7 % Ni sisältänyt teräs oli kolme kertaa lujempaa kuin aikaisemmat teräkset [12]. Aluksi nikkeliteräksen suurimmat käyttäjät olivat laivastot, joissa nikkeliterästä käytettiin sotalaivojen panssarointiin [30]. Nikkeliä käytettiin pääasiassa sotilastarkeituihin ensimmäisen maailmansodan loppuun asti. Sodan jälkeen alkoi nikkeliseosten yleistyminen. 3-5 % Ni sisältäviä nikkeliteräksiä käytettiin esimerkiksi höyrykattiloissa ja koneenrakennuksessa [20].

Korroosiota kestävien nikkeliseosten kehitys alkoi vuonna 1906 kun International Nickel Company (Inco) kehitti Monel-metallin [81,82]. Monel-metallissa on kaksi kolmasosaa nikkeliä ja loput kuparia toisin kuin kupronikkeleissä, joissa päämetalli on kupari. Nikkeliseosten kehitys on edennyt kolmessa vaiheessa. Ensimmäisen sukupolven seoksia ovat 1906–1964 kehitetyt Monel sekä ensimmäiset Hastelloy-, Inconel- ja Incoloy-

seokset. Ensimmäinen NiCr-seos oli A.L. Marshin 1906 patentoima chromel-seos (80 % Ni ja 20 % Cr), joka korkean sulamispisteen ja heikon sähköjohtavuuden ansiosta soveltui lämpöelementtien vastukseksi [79]. Nikkeli-kromiseoksia ryhtyivät kehittämään sekä Inco että Haynes Stellite Company, ja 1920-luvun alussa kummallakin yrityksellä oli omat laboratoriot ja tuotekehitys käynnissä [83]. Ensimmäisen sukupolven nikkeliseoksia olivat Haynesin 1921–1931 kehittämät Ni-Mo-pohjaiset seokset Hastelloy A, B ja C, joissa on 60–65 % Ni, 17–30 % Mo ja loput kromia, rautaa tai wolframia sekä Ni-Si-seos Hastelloy D. Samaan aikaan Inco kehitti kaupallisen puhtaan nikkelin Ni-200 (>99 % Ni) ja ensimmäisen Ni-Cr-Fe-seoksen Inconel 600 [83]. Seoksilla ei kuitenkaan ollut niiden korkean hinnan takia vielä 1940-luvullakaan käyttöä kuin poikkeustapauksissa [40]. Korean sodan aikana nikkelistä tuli strateginen metalli ja nikkeliseoksia ryhdyttiin kehittämään niiden nikkelipitoisuuden pienentämiseksi. Tämä tehtiin yleensä korvaamalla nikkeliä raudalla. Ensimmäinen rautapohjainen seos oli Incoloy 800, jossa oli 32 % Ni ja 20 % Cr. 1950-luvulla kehitettiin Incoloy 825 sekä Hastelloy F ja G. Ensimmäisen sukupolven viimeinen seos oli 1964 kehitetty Inconel 625 [83].

Kaikki toisen sukupolven seokset ovat muunnoksia vanhemmista seoksista. 1966 alkaen sulatusmenetelmät olivat kehittyneet niin, että seosten pii- ja hiilipitoisuutta saatiin pienennettyä. Toisen sukupolven seoksia olivat esimerkiksi Hastelloy C -seoksesta kehitetyt C-276 ja C-22, Hastelloy B:n uusi versio B-2, Hastelloy G -seoksesta kehitetyt G-2 ja G-30 sekä Inconel 600 -seoksesta kehitetty jännityskorroosiota kestävä Inconel 690 [81,83]. Kolmannen sukupolven seoksia alettiin kehittää 1990-luvun alkupuolella kun vanhojen seosten korroosionkestävyys ei tietyissä kohteissa enää riittänyt. Näitä sovellusalueita olivat esimerkiksi savukaasupesurit ja fosforihapon valmistus. Uusia seoksia olivat muun muassa Thyssen-Krupp VDM:n seos 59, Inconel 686 ja Mitsubishin MAT 21 sekä Hastelloy B-3 ja VDM:n B-4. 2000-luvulla ovat tulleet Hastelloy C-2000 ja Hastelloy G-35 [83]. Nikkeliseosten kehitysvaiheita on esitetty kuvassa 14.

Nikkeli kestää korroosiota happea sisältävissä luonnollisissa ympäristöissä sekä pelkistävissä suolaliuoksissa, hapoissa ja emäksissä. Voimakkaasti hapettavissa olosuhteissa nikkeli syöpyy. Nikkeliseosten kromiseostus parantaa korroosionkestävyyttä hapettavissa olosuhteissa ja molybdeeniseostus pelkistävissä olosuhteissa aivan kuten ruostumattomilla teräksillä. Ni-Mo-seoksia käytetään pelkistävissä olosuhteissa, Ni-Cr-Fe-Mo-seoksia kun ruostumattomien terästen kestävyys esimerkiksi jännityskorroosiota vastaan ei riitä ja Ni-Cr-Mo-seoksia kun tarvitaan vieläkin parempaa korroosionkestävyyttä esimerkiksi halideja sisältävissä hapoissa [83].



Kuva 14. Nikkeliseosten kehityslinjoja [81,83].

Nikkelipinnoitteiden valmistus keksittiin 1849, mutta käyttökelpoisia nikkelikylpyjä kehitettiin vasta 1860-luvulla. Nikkelipinnoite on kova ja kiiltävä, ja sitä pidettiin aluksi ratkaisuna kaikkiin kohteisiin, joissa tarvittiin hopean ulkonäköä ja kemiallista kestävyyttä. Toiveet romahtivat varsin pian kun havaittiin, että nikkeli ei kestänyt tummumatta teollisuusilma-
tossa eikä se kestänyt esimerkiksi joitakin tavallisia ruoka-aineita [84,85]. Nikkelipinnoitetta käytettiin silti korroosiosuojana ilmastollista korroosiota vastaan ja yksi suurimmista käyttökohteista olivat polkupyörien osat [85]. Kromisilauksen kehittäminen 1930-luvulla poisti nikkelipinnoitteiden kellastumisen ja tummumisen ulkoilmassa [86]. Nikkelipinnoitetta voitiin käyttää teräksen korroosionestopinnoitteena, kunhan se oli riittävän paksu ja huokoseton. Pinnoitteen huokosettomuutta varmisteltiin käyttämällä nikkelin alla kuparia välipinnoitteena tai pinnoittamalla erilaisten metallien yhdistelmiä kuten nikkeli-kupari-nikkeli tai sinkki-kupari-nikkeli [85].

Korroosiota kestävien koboltiseosten kehittäminen alkoi vuonna 1912 kun amerikkalainen Elwood Haynes perusti Haynes Stellite Companyn. Ensimmäiset Haynesin kehittelemät seokset olivat CrCo- ja CrNi-seoksia sytytystulppien kärkiin [79]. Haynes huomasi, että koboltin ja kromin seokset kestävät syöpymättä ja seostamalla wolframia tai molybdeeniä seoksia voitiin lujittaa. Kiiltäväpintaisten koboltiseosten kaupp nimi Stel-
lite tuli latinan sanasta *stella*, joka tarkoittaa tähteä. Seoksia kehitettiin kolmea päätyyppiä: runsashiiliset kulutusta kestävät seokset, niukkahiiliset korkealämpötilaseokset ja niukkahiiliset korroosionkestävät seokset. Kor-

keita lämpötiloja kestäviä seoksia käytettiin myös lastuavissa työkaluissa. Ensimmäisen maailmansodan jälkeen stelliittiseoksia ryhdyttiin käyttämään kulutusta kestävinä hitsauspinnoitteina. Korkeita lämpötiloja ja korroosiota kestäviä seoksia kehitettiin 1930- ja 1940-luvuilla. Koboltiseokset olivat hyvin monipuolisia ja muokattavissa eri tarkoituksiin. Esimerkiksi hammasproteeseihin kehitetystä CoCrMo-seoksesta kehittyi tekonivelissä käytetty Vitallium-seos, josta pienillä muutoksilla saatiin korkeita lämpötiloja kestävä Stellite 21 -seos lentokonemoottoreiden ahtimiin ja jota nykyään käytetään kulutusta kestäväenä materiaalina. Korroosionkestäviin seoksiin lisätään nikkeliä ja rautaa ja lujittavana seosaineena käytetään molybdeenia. Koboltiseoksia käytetään lähinnä hapettavissa olosuhteissa kun tarvitaan myös kulutuskestävyyttä. [87]

Titaani ja sen seokset ovat lujia ja korroosionkestäviä. Titaania on valmistettu merkittävässä määrin 1940-lopulta alkaen. Korroosionkestävyytensä ansiosta titaania käytetään merivesisovelluksissa, kemianteollisuudessa sekä lääketieteen sovelluksissa. Heksagonaalinen α -rakenne on korroosionkestävämpi kuin tilakeskinen kuutiollinen β -rakenne, ja paras korroosionkestävyys on seostamattomalla α -titaanilla. Titaanin seostuksen tavoitteena on parantaa lujuutta, mutta samalla korroosionkestävyys ja sitkeys heikkenevät. Titaani on passivoituva metalli, ja sen korroosionkestävyys perustuu suojaavaan oksidikerrokseen. Titaani kestää korroosiota, jos olosuhteet ovat riittävän hapettavat, mutta esimerkiksi pelkistävässä rikki-, suola- ja fluorivetyhapoissa titaani syöpyy.

Titaaniseoksia on yli sata, mutta yleisessä käytössä vain parikolmekymmentä. Korroosionestotarkoituksiin käytettyjä seoksia näistä on vain muutama. Kaupallisen puhtaat titaanilajit tunnetaan nimillä ASTM Grade 1-4, ja niiden ero on lujittamiseen käytetyn hapen määrässä ja epäpuhtauspitoisuudessa. Jalometalleilla seostettuja lajeja käytetään pelkistävässä olosuhteissa, esimerkiksi Pd-seostetut Grade 7 ja 11 sekä ruteniumseostetut 26 ja 27. Myös muilla seosaineilla voidaan parantaa korroosionkestävyyttä pelkistävässä olosuhteissa, kuten on tehty seoksessa Grade 12, joka sisältää 0,3 % Mo ja 0,8 % Ni. Seostamalla parannetaan myös titaanin kestävyyttä rakokorroosiota vastaan. Titaaniseosten käyttö korroosionestoon on alkanut 1960-luvulla hapettavissa klorideja sisältävissä kohteissa. Titaani kestää hapettavia epäorgaanisia ja orgaanisia happoja, niiden seoksia, emäksiä noin pH = 12 saakka, suolaliuoksia ja liuottimia. Titaania käytetään usein kohteissa, joissa ruostumattomat teräkset eivät kestä, kuten reaktoreissa, putkistoissa, lämmönvaihtimissa, lauhduttimissa, pumpuissa jne. Titaanin läpimurto meritekniikkaan tapahtui 1986 kun erään öljynporauslautan painolastitankkien sementtivuoratut teräsputket oli korroosion takia uusittava. Uusi titaaniputkisto oli vain 5 % kalliimpi kuin

ruostumattomasta teräksestä valmistettu ja se toimitettiin nopeammin. Titaani soveltuu hyvin kohteisiin, joissa rakenteiden on oltava mekaanisesti kestäviä ja korroosion oltava hyvin pientä, kuten savukaasupesureihin, suolanpoistolaitoksiin, elektrolyysiprosesseihin, merivesisovelluksiin ja lääketieteen implantteihin. Titaania käytetään kasvavassa määrin öljynjalostuksessa raakaöljyn laadun huonontuessa eli sen hiilidioksidi- ja rikki- toisuuksien kasvaessa. [88]

Titaanilla on joitakin ominaisia heikkouksia korroosionkestävyyden kannalta. Liitettäessä titaania muihin metalleihin galvaaninen korroosio saattaa happamissa olosuhteissa saada aikaan niin voimakkaan vedynkehityksen titaanin pinnalla, että titaani haurastuu hydridien muodostumisen takia. Titaani saattaa kärsiä jännityskorroosiosta vedettömässä metanolissa ja tyypitetroksidissa, väkevän typpihapon ja tyypitetroksidin seoksessa sekä kontaktissa kadmiumin tai elohopean kanssa. Titaanin ensimmäiset jännityskorroosiotapaukset raportoitiin 1950-luvulla juuri rakettipolttoaineena käytettävän typpihapon ja tyypitetroksidin seoksessa ”red fuming nitric acid” (RFNA) kun seoksessa ei ollut riittävästi vettä [89]. Lujat α/β - ja β -seokset saattavat kärsiä jännityskorroosiosta tavallisemmissakin ympäristöissä kuten esimerkiksi kloridiliuoksissa.

Jalometalleilla on myös omia käyttökohteitaan, joissa korroosionkestävyys on tärkeää. Korroosionkestävyys perustuu yleensä siihen, että ympäristössä ei ole riittävän voimakkaita hapettimia niitä liuottamaan. Hopean korroosionkestävyys perustuu joissakin tapauksissa niukkaliukaisen suolan muodostumiseen [40]. Hopeaa ja hopeapinnoitteita on käytetty esimerkiksi pelkistävässä hapoissa ja orgaanisissa hapoissa, mutta ne liukenevat voimakkaasti hapettavissa hapoissa. Hopea kestää myös emäksiä lukuun ottamatta ammoniumhydroksidia. Ilman rikkiyhdisteet saavat hopean tummumaan. Hopean käyttökohteita ovat olleet myös elintarvikkeet ja farmaseuttisen kemian prosessit, joissa tuotteen puhtaus on tärkeää.

Kultapinnoitteita on käytetty korroosionestotekniikassa varsinkin sähkötekniikan kontaktipintojen suojana. Kultapinnoite suojaa hyvin ilmastolliselta korroosiolta, kunhan se on riittävän paksu ja huokoseton. Ilmaston syövyttävistä aineista kloori on kullalle haitallisin. Kultaa sopii myös prosessilaitteistojen pinnoittamiseen, kun halutaan välttää tuotteen kontaminaatio. Kultaa on käytetty väkevän rikkihapon astioiden korroosionestopinnoitteena, paineastioiden murtolevyjen suojana ja muissa erityistä korroosionkestävyyttä vaativissa kohteissa, joissa kultapinnoitteen hinta on pieni verrattuna koko laitteistoon. Kultaseoksia kuten Au-Cu ja Au-Ni on käytetty tyhjölaitteistoissa, koska niillä on matala höyrynpaine. Kulta syöpyy tietyissä ympäristöissä, jotka ovat hapettavia ja joissa on jokin kalkan kanssa komplekseja muodostava anioni, kuten syanidi tai kloridi. [40]

Platinaryhmän metalleille löytyi 1900-luvun alkupuolella käyttöä lähinnä koruissa ja ulkonäköpinnoitteena, mutta myöhemmin myös sähkötekniikassa paikallisesti syövyttävien ilmastojen kontaktipinnoissa, keinokuitujen valmistuksessa suuttimina sekä paineastioiden murtolevyjen korroosiosuojana. Platinaryhmän metallit kestävät hyvin korroosiota paitsi kuningasvedessä, vetybromidin ja vetyjodidin vesiliuoksissa, eli yleensä hapettavissa olosuhteissa, joissa on mukana myös kompleksinmuodostajia kuten klorideja [40]. Platina soveltuu erilaisiin kemianteollisuuden prosesseihin katalyytiksi sekä metallien sähköpinnoituksen ja katodisen suojauksen liukenemattomiksi anodeiksi.

Teknologisten ratkaisujen korroosio-ongelmat eivät rajoitu vain yksinomaan metalleista toteutettuihin rakenteisiin tai esineisiin. Korroosio voi vaikuttaa merkittävästi erilaisiin komposiittirakenteisiin, kuten esimerkiksi teräsbetonirakenteiden kestävyys. Teräsbetonirakenteen raudoitus voi syöpyä ilmaston vaikutuksesta, jos betoni halkeilee tai sen pH laskee liian alas karbonatisoitumisen takia. Teräksen syöpyessä korroosiotuotteet saattavat rikkoa betonia entisestään, ja korroosio pääsee etenemään helpommin. Raudoitteiden korroosio on johtanut siltojen ja elementtitalojen korjauksiin. Esijännitettyjen teräsbetonirakenteiden jännityskorroosio on aiheuttanut näkyviä vaurioita kuten Berliinin kongressihallin katon osittainen romahtaminen vuonna 1980.

3 Sähkökemian kehittyminen

Sähkökemialliset ilmiöt olivat tunnettuja jo antiikin aikoina. Sekä korroosio että sähkökemiallisten ilmiöiden hyväksikäyttö tunnettiin ainakin Kaksoisvirranmaassa, antiikin Egyptissä, Kreikassa ja Roomassa sekä Intiassa ja Kiinassa. Bagdadin lähistöltä löydettiin 1930-luvulla rauta- ja kupariosia sisältäviä ruukkuja, joiden aluksi esitettiin olleen jalometallien pinnoituksessa käytettyjä virtalähteitä [90]. Näiden ruukkujen on arvioitu olevan ajanjaksolta 250 eKr. – 640 jKr., ja vanhemmat ajoitukset perustuvat kaisausten aikana tehtyihin arvioihin ja uudemmat ruukkujen tyyliin. Von Handorf on tarkastellut mahdollisuutta käyttää Bagdadin ruukkuja pinnoitukseen ja todennut, että raudan ja kuparin parilla voitiin saada aikaan riittävä jännite. Toisaalta Bagdadin ruukuissa on vain rautanapa esillä ja kupari on täysin ruukun sisällä, mitään sellaisia esineitä, joilla siirretään virta ruukusta pinnoitettavaan kappaleeseen, ei ole löydetty eikä pinnoitusaltaita ole löydetty. Mahdollinen pinnoituskylpy olisi kyllä voitu saada aikaan jalometalleista ja kassavan sisältämästä syanidista. Todennäköisempi selitys ruukuille on hautaan laitettujen papyrusviestien säilyttäminen [91].

Sähkökemialla osattiin hyödyntää ilman virtalähdettä käyttäen sementaatiota metallipinnoitukseen. Sementaatioreaktiossa liuoksessa oleva jalompi metalli pelkistyy, kun se on kosketuksessa epäjalomman kiinteän metallin kanssa. Samalla epäjalompaa metallia liukenee. Antiikin Roomassa osattiin pinnoittaa rautaa kuparilla käyttämällä hyväksi sementaatiota sekä käyttää kuparia välikerroksena kun rautaesineitä pinnoitettiin kullalla [92]. Sementaatiota käytettiin myös kolikoiden pinnoittamiseen, kun jalometallien määrä laski, mutta rahaa tarvittiin yhä enemmän. Hopeakolikot korvattiin hopeakloridiliuoksessa pinnoitetuilla kuparikolikoilla [93]. Menetelmää on osattu käyttää myös väärennöksiin. Esimerkiksi joidenkin vuosilta 400–200 eKr. olevien hopeakolikojen on huomattu olevan pinnoitettua lyijyä. Pinnoitus on ilmeisesti tehty sementoimalla ensin kuparia lyijyn päälle ja sitten hopeaa kuparin päälle [94].

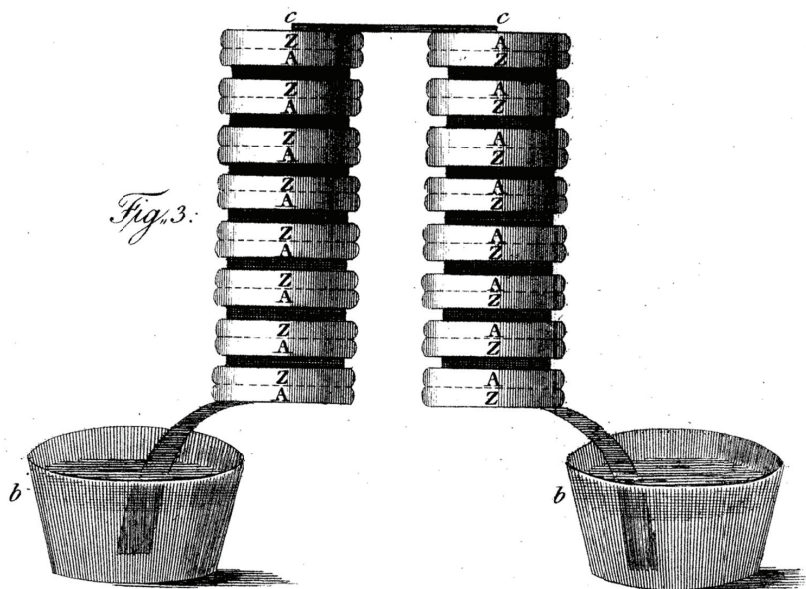
Rooman valtakunnan tuhoutumisen jälkeen sähkökemiallisten ilmiöiden tutkimus kuului pääasiassa alkemian piiriin, ja kokeilla tavoiteltiin erilaisia aineiden muutoksia. Käytännön merkitystä sähkökemiallisilla ilmiöillä oli

metalliesineiden puhdistuksessa peittaamalla, niiden pinnoittamisessa sekä metallien valmistuksessa, kuten esimerkiksi kuparin talteenotossa raudan avulla sementoimalla.

Sähkökemian on siis vanha tieteenala, vaikka sähkökemian tutkimuksen alkuna voidaan pitääkin vuotta 1791, jolloin Luigi Galvani (1737–1798) julkaisi tutkimuksensa sähkön vaikutuksesta ruumiiseen. Galvani teki kokeita erilaisilla staattisen sähkön lähteillä ja kuolleilla sammakoilla toimitessaan anatomian professorina Bolognassa. Hän sai sattumalta sammakoiden jalat liikkumaan koskettamalla niitä kahdella toisiinsa kytketyllä eri metallilla. Galvani luuli tulleen elämän alkulähteiden äärelle, ja piti havaintoaan uutena sähkön muotona, ”eläimellisenä sähköinä” tai ”eläinsähköinä”. Aikaisemminhan oli tunnettu vain hankaussähkö [95].

Alessandro Volta (1745–1827), joka toimi fysiikan professorina Paviassa, ei hyväksynyt ajatusta ”eläimellisestä sähköstä”, joka olisi varastoitunut ruumiiseen. Hän alkoi toistaa Galvanin kokeita keväällä 1792 ja esitti omien tutkimustensa perusteella, että sammakon ruumis toimi ainoastaan hyvin herkkänä sähkövirran indikaattorina [96]. Volta sai aikaan samoja ilmiöitä muillakin elävillä ja kuolleilla olennoilla. Galvanin havaitsemat ilmiöt johduivatkin suljetussa virtapiirissä tapahtuvista sähköisistä virroista, jotka vaikuttivat hermostossa, ja virtapiiri sai voimansa kahdesta eri metallista. Volta ei kuitenkaan vielä kyennyt selittämään mistä virtapiirin voima sai alkunsa. Volta julkaisi ensimmäisen artikkelinsa metalliparien tuottamasta sähköstä vasta 1797 [97].

Galvanin kokeiden toistamisen jälkeen Volta joutui kehittämään jatkotutkimuksiaan varten virtalähteen, sillä hankaussähkölaitteiden tuottamilla kipinäillä ei kyetty kuin hetkellisiin havaintoihin. Hankaussähkön kipinäillä oli kyllä onnistuttu hajottamaan vettä ja saostamaan hopeaa [98,99]. Parimman käytännön virtalähteen Volta rakensi 1799 pinoamalla sinkki- ja hopealevyjä, joiden välissä oli laimealla rikkihapolla kostutettua huopaa. Tässä Voltan pylväänä tunnetussa virtalähteessä joka toiseen metallien väliseen pariin laitetaan elektrolyyttiliuosta ja joka toisessa välissä metallit ovat suoraan kiinni toisissaan, kuva 15. Voltan pylvällä päästiin tutkimaan kunnolla sähkön olemusta, koska se tuotti virtaa jatkuvasti [100]. Volta rakensi virtalähteen myös sarjaan kytketyistä kupari- ja sinkkilevyjä sisältäneistä astioista, joissa liuksena oli suolavesi, ”couronne de tasses” tai ”crown of cups”. Volta kirjoitti keksinnöstään The Royal Societylle Lontoon 20.3.1800 [101]. Jo samana vuonna Englannissa tehtiin ensimmäisiä elektrolyysikokeita. W. Nicholson ja A. Carlisle onnistuivat hajottamaan vettä [102], ja W. Cruickshank käytti elektrolyytteinä metallisuolaliuoksia ja onnistui saamaan liuksesta metallisaostumia katodeille [103].



Kuva 15. Voltan pylväs. Pylväs on koottu hopea- ja sinkkilevyistä ja kuvassa kaksi pylvästä on kytketty sarjaan [101].

Sähkökemian tutkimuksen voidaan katsoa alkaneen 1800-luvun alussa, kun eri puolilla Eurooppaa ryhdyttiin selvittämään kuinka Voltan pylväs toimii. Volta onnistui osoittamaan, että liuokseen upotettuna kahden eri metallin välillä kulkee aina sähkövirta. Volta oletti ensin, että sähkövirta syntyy kahden eri metallin kosketuskohdassa. Vaikka hän esitti myöhemmin virran syntyvän metallin ja liuoksen kosketuskohdassa, ei sekään ollut oikea selitys sähkövirran syntymiselle. Volta ei koskaan hyväksynyt ajatusta kemiallisista reaktioista sähkövirran tuottajana. [96]

Voltan pylvään toiminnan selvittäminen oli alku sähkökemialliselle tutkimukselle. Ajatuksen sähkövirran syntymisestä kemiallisten reaktioiden seurauksena toi ilmeisesti ensimmäisenä esille firenzeläinen kemisti Giovanni Fabbroni 1792–1793, vaikka hänen ensimmäiset julkaisunsa ovatkin vasta vuosilta 1799 ja 1801 [97,104,105]. Ostwaldin laajassa sähkökemian kirjassa vuodelta 1896 esitetään, että ajatuksen olisi ensimmäisenä tuonut esille Johann Wilhelm Ritter 1797–1799 [106]. Väittely Voltan pylvään toiminnasta jatkui vielä 150 vuotta ja sekä kosketusteorialla että kemiallisella teorialla oli merkittäviä tiedemiehiä puolellaan. Loppujen lopuksi päädyttiin yhteisymmärrykseen, jossa metallien välinen kosketus ja kemialliset reaktiot metallin ja liuoksen välillä ovat saman ilmiön kaksi puolta. Systemin ajavaa voimaa voidaan tarkastella elektronien kemiallisen potentiaalin erona anodilla ja katodilla tai kennoreaktion Gibbsin energian muutoksena. Systemin ajava voima muodostuu metallien välisestä potentiaalierosta, mutta sen tuottama virta kemiallisista reaktioista [97].

1800-luvun alussa Davy toi esille sähkökemian mahdollisuudet alkuaineiden ja yhdisteiden valmistamiseksi. Oersted keksi 1820 magneettikentän ja sähkövirran yhteyden, jota Ampère ja Faraday kehittivät edelleen, Ohm julkaisi perusteet virtapiirien teorialle 1826. Sähkökemian ja sähkötekniikan alalla tehdyille uusille keksinnöille ei kuitenkaan ollut käyttöä ennen sähköisen lennättimen ja sähköisen pinnoittamisen yleistymistä 1840-luvun alussa. Lennätin kiinnosti luonnollisesti hallituksia ja liike-elämää, mutta suuri yleisö innostui galvanotekniikasta taide-esineiden kopiointiin ja kuvien painolevyjen valmistamiseen soveltuvana menetelmänä [92,107].

Vuosina 1850–1900 otettiin paljon teknologisia edistysaskeleita, mutta korroosion teorian ja korroosionestotekniikan alueella ei juuri edistytty. Tänä aikana käytiin paljon väittelyjä korroosion erilaisista teorioista, jotka eivät oikeastaan johtaneet mihinkään. Toisaalta sähkökemian alueella edistyttiin paljon ja luotiin muun muassa sähkömotorisen voiman, elektrolyyttien dissosioitumisen ja elektrodipotentiaalin käsitteet. Sähkökemiallisille reaktioille luotiin siten termodynaamista pohjaa. Sähkökemiallisten reaktioiden termodynamiikkaa ja kinetiikkaa hyödynnettiin korroosion teorian kehittämisessä vasta 1910-luvulta alkaen. [2]

3.1 Metallien jalousasteet

Ensimmäinen Voltan pylvääseen liittynyt tutkimusaihe oli eri metallien soveltuvuus pylvään materiaaleiksi. Volta itse hahmotteli käsitettä eri metallien jalousasteista, ”Selvästikin eri metalleilla on erilainen kyky antaa sähköistä virtaa tai ottaa sähköistä virtaa kosteista kappaleista. Hopean ja sinkin muodostamassa parissa sinkki antaa ja hopea ottaa, niin että virta kulkee jatkuvasti sinkistä hopeaan” [96]. Volta kokeili eri metallipareja koskettamalla niitä kielellään ja kirjaamalla, millä yhdistelmillä tuntemus oli heikko ja millä voimakas. Ensimmäisenä sähkökemiallisena sarjana voidaan pitää Voltan 1793 esittämää taulukon 2 järjestystä. Mitä kauempaina materiaalit ovat toisistaan, sitä voimakkaampi oli tunne kielessä.

Saksalainen J.W. Ritter aloitti sähkökemian tutkimuksensa toistamalla Galvanin kokeita eri metalleilla ja hän osoitti, että Galvanin havainto saadaan aikaan myös yhdellä metallilla kahdessa eri liuoksessa. Ritter havaitsi, että metallien jalousjärjestys vastaa niiden taipumusta liueta ja reagoida hapen kanssa yhdisteiksi [98]. Ensimmäisen kirjansa Ritter julkaisi 1798 ja hän lähetti sen myös Voltalle. Ritter kuvasi Voltalle myös havaitsemansa metallien jännitesarjan, joka ei poikennut Voltan jo tutkimasta sarjasta. Ritter havaitsi, että eri metallien yhdistelmien vaikutukset summautuvat. Kulta-sinkkipari saa aikaan saman jännitteen kuin kupari-sinkkiparin ja

kulta-kupariparin yhteenlaskettu jännite [108]. Ritterin vuonna 1803 tekemien kokeiden mukainen metallien jännitesarja on esitetty taulukossa 3.

Taulukko 2. Voltan esittämä jännitesarja vuodelta 1793 [106].

Sinkki
Tinapaperi
Tina
Lyijy
Lyijyseokset
Antimoni
Tinaseoksia
Rauta
Pronssi
Messinki
Kupari
Koboltti
Pyrroitiitti
Lyijyvälke
Platina
Elohopea
Rikkikiisu
Arseenikiisu
Kulta
Hopea
Ruskokivi
Kuparikiisu
Grafiitti
Puuhiili

Taulukko 3. J.W. Ritterin jännitesarja vuodelta 1803 [109].

-	Sinkki
	Lyijy
	Tina
	Rauta
	Vismutti
	Koboltti
	Arseeni
	Kupari
	Antimoni (Spiessglanz)
	Platina
	Kulta
	Elohopea
+	Hopea

Voltan pylvään julkaisemisen jälkeen 1800 Ritter toisti englantilaisten tutkijoiden tekemiä kokeita ja havaitsi veden hajoamisen sekä metallin saostumisen katodille [110]. Ritter jatkoi myös metallien tuottamien sähköparien tutkimusta, mutta julkaisi tuloksensa ilmeisesti vasta 1804 [106]. Ritter toteaa osoittaneensa vuonna 1797, että nikkeli on raudan ja hopean välissä, vuonna 1798, että telluuri on kuparin ja kullan välissä ja että magnesium on todennäköisesti lähellä sinkkiä [109]. Ritterin työ on jäänyt vähäiselle huomiolle, koska hänen kirjoituksensa olivat vaikeasti ymmärrettäviä. Esimerkiksi Humphry Davy totesi vuoden 1826 Bakerian Lecture -luennossaan, että J.W. Ritterin näkökulmat olivat viljejä, kokeet huonosti kuvattuja ja tutkimukset viittasivat enemmän sähkömagnetismiin kuin sähkökemian [111].

Ruotsalainen kemisti Jöns Jacob Berzelius esitti 1812 ensimmäisen versionsa dualistisesta teoriasta, jonka mukaan yhdisteet muodostuvat, kun aineiden positiiviset ja negatiiviset varaukset neutraloivat toisensa. Metallit olivat elektropositiivisia, koska ne kulkeutuivat elektrolyysissä negatiiviselle navalle. Alkuaineet saattoivat olla negatiivisia yhden alkuaineen suhteen mutta positiivisia toisen. Berzelius järjesti alkuaineet niiden sähköisen affiniteetin mukaiseen järjestykseen. Happi oli tunnetuista aineista elektro-negatiivisin ja kalium elektropositiivisin. Elektropositiivisimmat aineet reagoivat voimakkaimmin hapen kanssa, aivan kuten Ritter oli havainnut. Berzeliuksen alkuaineiden järjestys vastasi pääosin nykyistä sähkökemialista jännitesarjaa. [112]

Tutkiessaan Voltan pylvään sähkövirran lähdettä Faraday loi galvaanisia sarjoja asettamalla metalleja jalousastejärjestykseen. Faraday testasi kymmenen eri metallia seitsemässä liuoksessa ja sai niiden jalousjärjestyksiksi taulukossa 4 kuvatut. Järjestyksen muuttumista eri liuoksissa Faraday piti osoituksena siitä, että pylvään virta ei voinut syntyä metallien välisessä kosketuksessa vaan kemiallisissa reaktioissa [113].

Taulukko 4. Michael Faradayn vuonna 1840 esittämiä jännitesarjoja eri liuoksissa [113].

Dilute nitric acid.	Dilute sulphuric acid.	Muriatic acid.	Strong nitric acid.	Solution of caustic potassa.	Colourless bi-hydrosulphuret of potassium.	Yellow hydro-sulphuret of potassium.
1. Silver.	1. Silver.	3. Antimony.	5. Nickel.	1. Silver.	6. Iron.	6. Iron.
2. Copper.	2. Copper.	1. Silver.	1. Silver.	5. Nickel.	5. Nickel.	5. Nickel.
3. Antimony.	3. Antimony.	5. Nickel.	3. Antimony.	2. Copper.	4. Bismuth.	4. Bismuth.
4. Bismuth.	4. Bismuth.	4. Bismuth.	2. Copper.	6. Iron.	8. Lead.	3. Antimony.
5. Nickel.	5. Nickel.	2. Copper.	4. Bismuth.	4. Bismuth.	1. Silver.	8. Lead.
6. Iron.	6. Iron.	6. Iron.	6. Iron.	8. Lead.	3. Antimony.	1. Silver.
7. Tin.	8. Lead.	8. Lead.	7. Tin.	3. Antimony.	7. Tin.	7. Tin.
8. Lead.	7. Tin.	7. Tin.	8. Lead.	9. Cadmium.	2. Copper.	9. Cadmium
9. Cadmium.	9. Cadmium.	9. Cadmium.	10. Zinc.	7. Tin.	10. Zinc.	2. Copper.
10. Zinc.	10. Zinc.	10. Zinc.	9. Cadmium.	10. Zinc.	9. Cadmium.	10. Zinc.

Vuonna 1877 Gore luetteli esimerkkeinä 26 ja vuonna 1894 25 erilaista metallien jännitesarjaa [18,99]. Tutkimusten tekijöinä mainitaan mm. Davy, Pfaff, Marianini, Faraday ja de la Rive. Gore itse oli mitannut jännitesarjoja suolasulissa. Sarjat oli mitattu asettamalla kaksi metallia samaan liuokseen ja selvittämällä kumpi on jalompi kuin toinen. Sarjoissa on kuvattu vain metallien järjestys toisiinsa nähden [18].

Jaloustasteisiin ja sähkökemiallisiin potentiaaleihin liittyy nykyään potentiaalin lukuarvo, joten varhaisten sarjojen kvalitatiivisen järjestystiedon lisäksi saadaan myös kuvaus aineiden potentiaalierojen suuruuksista toisiinsa nähden. Sähkökemiallisen potentiaalin mittaamiseen taas tarvitaan jokin referenssielektrodi, jonka suhteen mittaus tehdään. Ensimmäisten referenssielektrodien käyttöönotosta ei ole täysin varmaa tietoa. Kalomelielektrodi ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$) on ilmeisesti ollut käytössä jo 1856. Walther Nernst sai 1910 ajettua lävitse päätöksen, että vetyelektrodista tehdään kaikkien sähkökemiallisten potentiaalien referenssitaso. Vetyreferenssielektrodin potentiaali riippuu liuoksen vetyionikonsentraatiosta, koska eri hapoissa vedyn aktiivisuus vaihtelee. Vetyelektrodin toteutustavaksi sovittiin platinoitu platinaelektrodi 1-N HCl-liuoksessa, johon kuplitetaan vetyä 1 atm paineella. Vetyelektrodiin liittyen tanskalainen S.P.L. Sørensen mittasi 1909 vetyelektrodin potentiaalieron 1-N hapossa ja 1-N emäksessä ja määritteli pH-asteikon jakamalla eron neljääntoista yhtä suureen väliin. Koska vanhemmissa julkaisuissa ei aina ilmoiteta käytettyä referenssielektrodia täsmällisesti, potentiaaliarvot saattavat olla hyvin epävarmoja. [114]

Lewis ja Randall kuvasivat 1923 seitsemän eri referenssielektrodia. Lewis ja Randall dokumentoivat potentiaaliarvot amerikkalaisen käytännön mukaan, ja niiden etumerkki oli siis päinvastainen kuin nykyään. Vetyelektrodin potentiaaliarvoksi oli sovittu 0 V. Kalomelielektrodin potentiaali oli 0,1 M KCl-liuoksessa $E = -0,3351 \text{ V}$, 1 M KCl-liuoksessa $E = -0,2822 \text{ V}$ ja sen standardielektrodipotentiaali $E^\circ = -0,2700 \text{ V}$. 1 M KCl-liuoksella valmistettu elektrodi oli ”normal electrode, N.E.” ja 0,1 M liuoksella valmistettu elektrodi ”deci-normal electrode, D.E.”. Hopeakloridielektrodi kehitettiin 1919–1922 ja sen standardielektrodipotentiaali oli $E^\circ = -0,2245 \text{ V}$. Elohopeasulfaattielektrodille standardielektrodipotentiaali oli $E^\circ = -0,6213 \text{ V}$. Hydroksidielektrodille H_2/OH^- , jossa hydroksidi-ionin aktiivisuus on yksi, standardielektrodipotentiaali oli $E^\circ = +0,8280 \text{ V}$. Elohopeaoksidielektrodille HgO/OH^- standardielektrodipotentiaali oli $E^\circ = -0,098 \text{ V}$. [115]

Elektrodipotentiaalin etumerkki merkittiin eri tavoin amerikkalaisessa ja eurooppalaisessa käytännössä. Amerikkalaisessa käytännössä epäjaloille materiaaleille potentiaalin etumerkki oli positiivinen, koska niillä oli suurempi liukenemispaine kuin vedyllä ja ne ottivat helpoimmin positiivisen varauksen [116]. Eurooppalaisessa käytännössä epäjalolla materiaalilla oli

negatiivinen potentiaalin arvo. Amerikkalainen käytäntö perustui saksalaisen Walther Nernstin kehittämiin teorioihin, kun taas eurooppalainen käytäntö amerikkalaisen J. Willard Gibbsin kehittämään termodynamiikkaan [117]. Potentiaalien etumerkit yhdenmukaistettiin vasta vuoden 1953 IUPAC:in Tukholman kokouksessa.

Potentiaaleilla ja kennojännitteellä tiedettiin 1800-luvun lopulla olevan yhteys reaktionopeuksiin. Muun muassa Gore osoitti, että mitä suurempi on kennon jännite, sitä voimakkaammin anodinen metalli liukenee [118]. Korroosionestotekniikassa potentiaaliarvojen hyödyntäminen oli kuitenkin käytännössä hankalaa. Vielä 1920-luvun alussa oltiin tilanteessa, jossa voitiin vain todeta, että potentiaalin ollessa hyvin matala metalli syöpyy ja potentiaalin ollessa hyvin korkea metalli ei syövy. Ääriarvojen välillä potentiaaliarvoilla ei ollut käyttöä korroosion arvioinnissa [32]. Nykyään korroosionestotekniikassa voidaan hyödyntää jalousasteisiin perustuvia sarjoja galvaanisen korroosion riskin arvioinnissa. Nämä sarjat mitataan aina tietyssä ympäristössä, ja sarjoissa esitetään eri metallien järjestys ja korroosiopotentiaalien vaihtelualueet.

3.2 Sähkökemialliset reaktiot

Sähkökemiallisten reaktioiden tutkimus eteni neljässä vaiheessa. Aluksi tutkittiin mitä Voltan pylväällä voitiin tehdä. Seuraavaksi selvitettiin sähköisten ilmiöiden ja kemiallisten reaktioiden riippuvuus, joka tiivistyi Faradayn lakeihin 1834. Lopuksi selvitettiin sähkökemiallisten reaktioiden ajava voima sekä ajavan voiman ja reaktionopeuden välinen yhteys 1800-luvun lopulta 1920-luvulle.

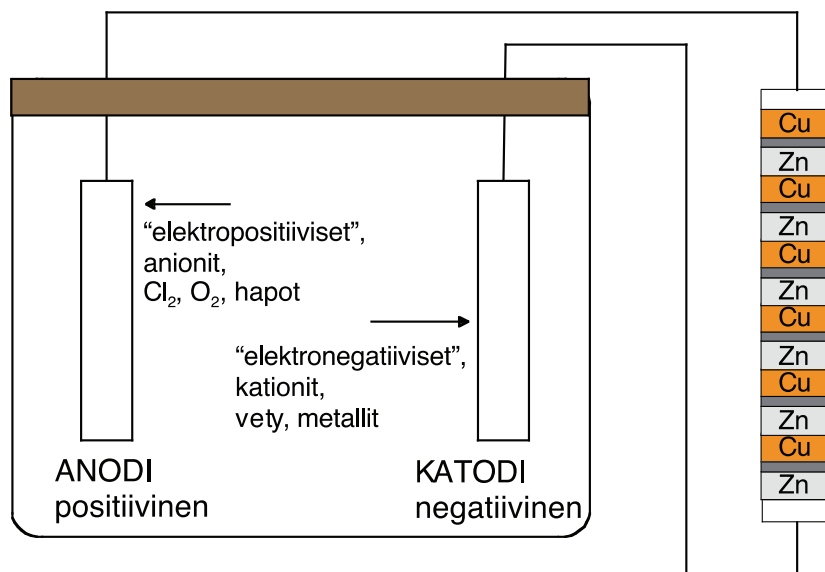
Voltan pylvään tutkimukset aloitettiin Englannissa heti, kun se oli tullut tietoon. W. Nicholson ja A. Carlisle onnistuivat hajottamaan vettä sähkövirran avulla vuonna 1800 hyvin pian Voltan pylvään tunnetuksi tuleamisen jälkeen [102]. W. Cruickshank käytti elektrolyytteinä metallisuolaliuoksia ja onnistui saamaan liuksesta metallisaostumia katodeille [103]. William Hyde Wollaston esitti 1801, että Voltan pylväällä ja mekaanisilla keinoilla tuotetut sähkökipinät saavat aikaan samanlaisia ilmiöitä [119]. Mekaanisilla laitteilla saatiin suurempia jännitteitä, mutta vähemmän virtaa, kun taas Voltan pylväällä pienempiä jännitteitä, mutta enemmän virtaa.

Humphry Davy aloitti omat tutkimuksensa Voltan pylvästä myös 1800. Vuosina 1800–1802 Davy tutki Voltan pylvään toimintaa, veden hajottamista ja alkuaineiden valmistamista elektrolyysillä vesiliuoksista. Vuosina 1806–1808 tutkimuksen kohteena oli alkuaineiden valmistaminen vesiliuoksista ja suolasulista. Davy onnistui muun muassa eristämään suolasula-elektrolyysillä kaliumia, natriumia ja bariumia sekä elohopea-amalgaamien

avulla kalsiumia, magnesiumia ja strontiumia. Davy osoitti myös klooritutkimuksillaan, että happi ei ole kaikissa hapoissa välttämätön aine, toisin kuten Lavoisier oli esittänyt. [120]

Humphry Davy esitti vuoden 1806 Bakerian Lecture -luennossaan, että sähkövirran aiheuttaja on liuoksen ja metallin välillä tapahtuva kemiallinen reaktio [121]. Vuosina 1824–1826 Davy tutki laivojen kuparivuorausten korroosiota ja keksi uhrautuvilla anodeilla tehtävän katodisen suojauksen. Tässä Davy käytti hyödyksi metallien jalousasteita. Kupari oli jalousasteeltaan hieman positiivinen, joten sen potentiaalin muuttaminen negatiiviseksi pitäisi muuttaa kuparin normaali reagoiminen ympäristönsä kanssa. Vuoden 1826 Bakerian Lecture -luennossaan Davy viittasi vuoden 1806 luentoonsa, jossa hän esitti sähkövirran ja kemiallisten ilmiöiden yhteyden ja toi esille kemiallisten ja sähkökemiallisten ilmiöiden muodostaman suljetun virtapiirin ja sen, että virtapiirin luonnollisen käyttäytymisen muuttamisen pitäisi saada aikaan uusia ilmiöitä [111].

Sähkömäärän ja ainemäärän välisen suhteen kehitti Davyn oppilas Michael Faraday vuonna 1834, ja nämä yhteydet tunnetaan Faradayn lakeina. Faraday piti yli kolmekymmentä esitelmää Royal Societylle otsikolla ”Experimental Researches in Electricity”, joissa hän käsitteli sähköön eri muotoja ja vaikutuksia. Kolmannessa [122] ja viidennessä [123] esitelmässä Faraday toi esille ajatuksen sähkömäärän ja kemiallisen reaktion määrän suorasta riippuvuudesta. Riippuvuus kuvattiin kolmannen artikkelin kappaleessa numero 377 seuraavasti: *”The chemical power, like the magnetic force, is in direct proportion to the absolute quantity of electricity which passes.”* Seitsemännessä artikkelissaan Faraday osoitti useilla kokeilla sähkömäärän ja reagoineen aineen määrän yhteyden ja että sähkön lähde, jännite, virta tai liuoksen väkevyys eivät vaikuttaneet tähän riippuvuuteen [124]. Riippuvuus muotoiltiin seitsemännen artikkelin kappaleessa 783 seuraavasti [124]: *”The chemical power of a current of electricity is in direct proportion to the absolute quantity of electricity which passes.”* Aineet reagoivat siis niiden kemiallisten ekvivalenttien suhteessa ja Faraday totesi, että aineen sähkökemiallinen ekvivalentti on sama kuin sen kemiallinen ekvivalentti. Nämä ajatukset muotoutuivat myöhemmin Faradayn elektrolyysilaeiksi [125]. Faraday esitti 7. artikkelissaan myös lähes 30 alkuaineen ekvivalentit ja sähkökemian terminologiaa, joka on edelleen käytössä [124,126]. Lopulliset todistelunsa kemiallisen reaktion ja sähkövirran välisestä yhteydestä Faraday esitti 17. artikkelissaan vuonna 1840 toden sähkövirran ja kemiallisen reaktion voimakkuuksien etenevän samassa tahdissa [113]. Sähkökemiallisten reaktioiden terminologiaa sekä virtaa tuottavassa systeemissä että elektrolyysissä on esitetty kuvassa 16.



Kuva 16. 1800-luvulla käytettyä sähkökemiallisiin ilmiöihin liittyvää terminologiaa. Virtalähteenä kuvassa on Voltan pylväs. Virtalähteen sinkillä ja kennon anodilla tapahtuu hapetusreaktio ja virtalähteen kuparilla ja kennon katodilla pelkistysreaktio.

Faraday käytti kemiallisia ekvivalentteja ja sähkökemiallisia ekvivalentteja muotoillessaan sähkömäärän ja reagoineen aineen määrän välistä yhteyttä. Näillä tarkoitettiin Daltonin, Gay-Lussacin, Avogadron, Berzeliuksen ym. kehittämien atomi- ja atomipainomallien mukaisia aineiden suhteellisia määriä niiden reagoidessa. Sähkökemialliset ekvivalentit olivat siis käytännössä Daltonin vuonna 1808 esittämä atomimassa jaettuna reagoivan aineen varauksella, vaikka atomimassojen arvoja ja yksikkövarauksen käsitettä ei vielä tunnettukaan. Sähkökemialliset ekvivalentit määriteltiin aluksi kokeellisesti ja myöhemmin atomimassan ja valenssin osamääränä. Sähkökemiallisten ekvivalenttien arvoja koottiin sähkökemian oppikirjoihin eri tavoin ja vaihtelevalla tarkkuudella. Esimerkiksi Gore esitti 1877 ja 1894 kirjoissaan vain atomimassan ja alkuaineiden hapetusasteet termeillä "Monad, Dyad, Triad, Tetrad, Pentad & Hexad" [18,99]. Arrheniuksen vuoden 1902 kirjassa ekvivalentit kuvataan atomimassan ja valenssin suhteella, ja yhdellä alkuaineella saattoi olla eri valensseja ja sähkökemiallisen ekvivalentin arvoja [98]. Sähkökemiallisia ekvivalentteja taulukoitiin esimerkiksi atomipainon, valenssin, sähkökemiallisen ekvivalentin ja saostamiseen tarvittavan sähkömäärän C/g tai sen käänteisluvun g/C tai g/Ah avulla.

Faradayn lakia ei vielä 1800- ja 1900-lukujen vaiheessa yleensä kirjoitettu käsi- tai oppikirjoissa yhtälön muotoon. Lakeja pidettiin ilmeisesti niin selvinä, että sanallinen kuvaus muutamalla laskuesimerkillä riitti. Faradayn laki kirjoitettiin yhtälömuodossa seuraavasti (1)

$$m = A \cdot \frac{I \cdot t}{F} \quad (1)$$

missä m on reagoineen aineen massa, A on reagoivan aineen sähkökemiallinen ekvivalentti, I on virta, t on aika ja F on Faradayn vakio. Ekvivalentin arvo saatettiin ilmoittaa teoreettisena arvona tai käytännössä havaittuna arvona, jossa mukana oli jollakin tavalla reaktion virtahyötysuhde. Yhtälössä (1) ekvivalenttiosa A liittyy Faradayn toiseen elektrolyytilakiin ja sähkömäärä It/F ensimmäiseen.

Sähkökemiallisten ilmiöiden käsittelyssä tarvittiin sähköisen yksikkövarauksen käsite, jonka George Johnstone Stoney esitti 1874. Vuonna 1881 von Helmholtz piti Faraday-luennon Chemical Societyn tilaisuudessa Lontoossa ja toi uudelleen esille ajatuksen aineiden valenssin sähköisestä olemuksesta [127] ja samana vuonna Stoney esitti, että sähkökemiallisissa reaktioissa yhden sidoksen purkamiseen tarvittava sähkömäärä voitaisiin ottaa sähkömäärän peruskäsitteeksi. 1894 Stoney ehdotti tälle yksikkövaraukselle nimeksi elektronia [128]. J. J. Thomson osoitti elektronien olemassaolon vuonna 1897, minkä jälkeen varauksen siirtymistä voitiin tarkastella muutenkin kuin ionien mukana. Elektronilla on negatiivinen varaus, joka on yhtä suuri kuin liuoksessa olevan yhdenarvoisen ionin varaus, ja sen massa on alle tuhannesosa vetyatomin massasta. R. A. Millikan selvitti elektronin varauksen öljypisarakokeilla 1909–1913. Sähkömäärän ja massan välistä riippuvuutta kuvaavasta vakioista on käytetty nimeä Faraday ilmeisesti ensimmäiseksi saksankielisessä kirjallisuudessa ja nimitys on alkanut yleistyä 1900-luvun ensimmäisellä vuosikymmenellä [128–130]. Vakion arvo määritettiin saostamalla hopeaa, ja yksi coulombi eli ampeerisekunti saosti 1,118 mg hopeaa. Faradayn vakioista käytettiin arvoa noin 96540, mutta vakion arvo vaihtelee eri lähteissä riippuen vuodesta ja kuinka tarkkaan se oli kulloinkin katsottu määritetyksi. Nykyään Faradayn vakion arvo 96485,3365(21) C/mol vastaa mittausepäätarkkuus huomioiden Avogadron luvun ja elektronin varauksen tuloa⁸.

Aluksi uskottiin, että ionit muodostuvat elektrodeilla sähköön vaikutuksesta. Vuonna 1884 ruotsalainen Svante August Arrhenius esitti elektrolyyttien dissosioitumisteorian. Hapon, emäksen tai suolan liukeneminen nesteeseen tuotti ioneja, ja ne voitiin havaita liuoksen sähkönjohtokyvyn paranemisenä. Walther Nernst kehitti 1888–1889 teorian sähkökemiallisen kennon ajavan voiman ja liuenneiden aineiden pitoisuuksien välille. Nernst hyödynsi työssään Arrheniuksen teoriaa elektrolyyttien dissosioitumisesta, ajatusta kahden eri väkevyyden liuoksen välisestä osmoottisesta paineesta

⁸ CODATA Internationally recommended values of the Fundamental Physical Constants.
<http://physics.nist.gov/cuu/Constants/index.html>

sekä Kohlrauschin kehittämää teoriaa ja tuloksia anionien ja kationien liikkuvuudesta liuoksessa. Nernstin kehittämä yhtälö liitti yhteen galvaanisen kennon termodynamiikan, massavaikutuksen lain, kemiallisen reaktion tasapainovakion ja liuoksen sähkökemiallisen teorian [131].

Nernst kehitti yhtälönsä lähtien liikkeelle liuoksen osmoottisesta paineesta. Metallin ja liuoksen välinen ajava voima muodostui siten, että kiinteällä metallilla on pyrkimys liueta, liukoisuuspaine, "Lösungsdruck", "electrolytic solution pressure", ja liuennella metallilla pyrkimys saostua, "osmotic pressure". Tasapainossa liuenneiden ionien osmoottinen paine on yhtä suuri kuin metallin liukoisuuspaine [112]. Yhtälön (2) mukaan kahden eri väkyyisen liuoksen välillä vallitseva potentiaaliero $E_1 - E_2$ riippuu absoluuttisesta lämpötilasta T , liuenneiden ionien liikkuvuudesta (u kationille ja v anionille) ja liunneen suolan osmoottisesta paineesta (eli pitoisuuksista liuoksessa) p_1 ja p_2 [132,133]

$$E_1 - E_2 = 0,860 \cdot 10^{-4} \cdot T \cdot \frac{u - v}{u + v} \cdot \ln\left(\frac{p_1}{p_2}\right) \quad (2)$$

Nernstin yhtälöllä (2) kyettiin laskemaan aluksi vain sähkökemiallisessa systeemissä vallitseva jännite mutta ei yksittäisen elektrodireaktion potentiaalia. Termodynaamisen osaamisen kehittyessä havaittiin, että sähkökemiallisessa kennossa tapahtuva energian muutos muodosta toiseen riippuu reaktion "normaalipotentiaalista", lämpötilasta ja reagoivien aineiden pitoisuuksista.

Lewis ja Randall esittivät vuonna 1923 sähkökemiallisen kennon kennojännitteen ja kennon tekemän työn välisen yhteyden [115]. Samanlaista yhtälöä käytetään standardielektrodipotentiaalin E° ja Gibbsin vapaan energian muutoksen ΔG° väliselle riippuvuudelle (3).

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln(k) = -zFE^\circ \quad (3)$$

Mikäli Gibbsin vapaan energian muutos saa negatiivisen lukuarvon niin reaktio voi tapahtua spontaanisti. Nykyisten sopimusten mukaan reaktioiden suunta kirjoitetaan pelkistysreaktion mukaan, ja matala potentiaaliarvo viittaa voimakkaampaan taipumukseen metallin liukenemiseen. Jos reagoiva systeemi ei ole standarditilassa niin tasapainopotentiaalin E lausekkeeseen tulee mukaan lämpötilan ja reagoivien aineiden pitoisuudet huomioon ottava korjaustermi yhtälön (4) mukaan

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{[RED]}{[OX]}\right) \quad (4)$$

Yhtälön (4) mukaisia yhtälöitä kutsutaan Nernstin yhtälöiksi. Reaktion suunta ja potentiaalin etumerkki on yhtälöissä (3) ja (4) nykykäytännön mukainen pelkistysreaktio.

Pelkkä potentiaaliero ei riittänyt selittämään metallien taipumusta reagoida liuoksessa. Reaktioiden käynnistämiseksi tarvittiin vielä ylimääräistä energiaa, jota kutsuttiin ylijännitteeksi, "Überspannung" tai "excess voltage". Ylipotentiaalin käsitteen oli määritellyt ja mitannut W.A. Caspari vuonna 1899 tutkiessaan vedynkehitystä eri metalleilla [134]. Julius Tafel esitti elektrodireaktion ylipotentiaalin ja virrantiheyden välisen kokeellisen yhtälön vuonna 1905. Tafelin mukaan ylipotentiaali, eli elektrodin poikkeama tasapainotilasta riippuu virrantiheyden logaritmista (5) [135]

$$\varepsilon = a + b \log I \quad (5)$$

Jahn ja Schönrock sekä Haber ja Russ olivat havainneet samanlaisen riippuvuuden aikaisemmin, mutta olettivat, että systeemissä vallitsee Nernstin mukainen termodynaaminen tasapaino potentiaalista riippumatta [136]. Tafelin mukaan taas irreversiibeliä reaktiota ei voitu tarkastella termodynamiikan vaan kinetiikan avulla [137].

Tafelin havaitsemaa riippuvuutta (5) pyrittiin selvittämään teoreettisesti yli 30 vuoden ajan. Tutkimusta tekivät mm. J.A.V. Butler, M. Volmer ja T. Erdey-Grúz. Ylipotentiaalia ja polarisoitumista tutkittiin muun muassa vedynkehitysreaktion ja metallin saostumisen avulla. Polarisoitumisen taustalla havaittiin olevan eri tekijöitä, jotka hidastavat metallin pinnalla tapahtuvien reaktioiden nopeutta, eikä kyseessä ollut aineensiirron tai sähköisen vastuksen vaikutus. Ylipotentiaalin ja virrantiheyden välisen riippuvuuden tarkemmaksi selitykseksi muotoutui Butler-Volmerin yhtälö, *e.g.* [138]. Butler-Volmerin yhtälö kuvaa Tafelin yhtälön (5) mukaisen käyttäytymisen, kun ylipotentiaali on riittävän suuri.

J.A.V. Butler hahmotteli elektrodin dynaamisen tasapainotilan 1924 [139,140], ja hänen katsotaan tuoneen Butler-Volmerin yhtälöön itseisvirran käsitteen [141]. Erdey-Grúz ja Volmer tutkivat vedynkehitystä ja muotoilivat vedynkehitysreaktiolle yhtälön (6) [142]

$$J = k_6 e^{\frac{-\alpha\eta F}{RT}} - k_7 e^{\frac{+\alpha\eta F}{RT}} \quad (6)$$

Volmer ja Erdey-Grúz toivat Butler-Volmerin yhtälöön vastakkaisiin suuntiin etenevät osareaktiot sekä Tafelin suoran kulmakertoimen määrittelyn. Butler-Volmerin yhtälöä voidaan käyttää kuvaamaan systeemiä, jossa reaktionopeutta kontrolloi suhteellisen hidas varauksensiirtovaihe [137].

Butler-Volmerin yhtälöön voidaan liittää mukaan reagoivien aineiden pitoisuudet, jolloin saadaan yhtälön (7) kuvaama muoto *e.g.* [138]

$$i = i_0 \left[\frac{c_O(0, t)}{c_O^*} e^{-\alpha f \eta} - \frac{c_R(0, t)}{c_R^*} e^{(1-\alpha) f \eta} \right] \quad (7)$$

missä $c(0, t)$ viittaa aineen pitoisuuteen elektrodin pinnalla ajanhetkellä t ja c^* sen vakio pitoisuuteen bulkkiuoksessa, $f = F/RT$ ja η on yli potentiaali. Yhtälössä (7) ensimmäinen termi kuvaa katodisen osareaktion nopeutta ja toinen anodisen. Yhtälön (7) mukaan reaktionopeus riippuu aineensiirron nopeudesta elektrodin pinnan ja liuoksen välillä. Aineensiirron vaikutusta sähkökemiallisten reaktioiden nopeuksiin tarkasteli ensimmäisenä B.G. Levich [143]. Levich kehitti menetelmän tarkastella virtausta yksinkertaisilla geometrioilla, joista tärkein oli pyörivä levyelektrodi. Aineensiirron nopeuteen vaikuttavat virtausnopeus, liuoksen viskositeetti sekä reagoivan aineen pitoisuus ja diffuusiokerroin.

Metallin ja liuoksen välinen rajapinta ei ole terävä raja, vaan useammasta kerroksesta koostuva vyöhyke, jonka sisällä liuoksen ja toisinaan myös elektrodin ominaisuudet vaihtelevat. Rajapinnan rakennetta kuvasi ensimmäisenä Helmholtz 1853 olettaen potentiaalin muuttuvan lineaarisesti kiinteän elektrodin ja liuoksen välillä. Gouy ja Chapman esittivät omilla tahoillaan 1909–1913, että muutos on eksponentiaalinen. Nykyisen sähköisen kaksoiskerroksen mallin hahmotteli O. Stern vuonna 1924 [144]. Stern yhdisti Helmholtzin lineaarisen potentiaalin muutoksen sekä Gouyn ja Chapmanin diffuusit potentiaalin muutokset. Kaksoiskerroksen vaikutuksen sähkökemiallisten reaktioiden nopeuksiin toi ensimmäisenä esille A. Frumkin vuonna 1933. Frumkinin mukaan sähkökemialliseen reaktioon osallistuvan aineen pitoisuus sähköisessä kaksoiskerroksessa ei ole sama kuin sen pitoisuus liuoksessa, ja potentiaalieroon kiinteän faasin ja reagoivan aineen välillä vaikuttaa aineen sijainti sähköisessä kaksoiskerroksessa [145]. Näihin tekijöihin vaikuttavat esimerkiksi pinnan potentiaalijakauma sekä erilaiset adsorptioilmiöt.

Korroosioilmiöiden ymmärtämisen kannalta sähkökemiallisiin reaktioihin liittyvät ilmiöt olivat pääosin tiedossa 1930-luvulla. Sähkön aikaansaaman reaktion määrä oli tiedossa 1830-luvulta saakka. Sähkökemiallisen reaktion termodynaaminen ajava voima oli hahmoteltu 1920-luvulla ja kineettinen virran ja yli potentiaalin välinen riippuvuus 1930-luvulla. Sähkökemiallisten reaktioiden hyödyntämistä korroosion liittyen päästiin hyödyntämään 1930-luvun lopulla, kun alettiin päästä yhteisymmärrykseen siitä, että korroosio on erillisten hapettumis- ja pelkistymisreaktioiden aikaansaama ilmiö. Tutkimusta hidasti se, että näytteiden potentiaalin

kontrolloimiseen tarvittava potentiostaatti kehitettiin vasta 1942 [146]. Ennen potentiostaatin kehittämistä mittaukset oli tehtävä pääosin säätämällä systeemin läpi kulkevaa virtaa ja mittaamalla potentiaaliero näytteen ja referenssielektrodin välillä. Potentiostaatin avulla pystyttiin kontrolloimaan sähkökemiallisessa mittauksessa näytteen potentiaalia niin, että 1950-luvun alkupuolelta saakka kokeissa mitattu virta voitiin varmuudella liittää tietyllä rajapinnalla, tunnetussa potentiaalissa, tapahtuviin reaktioihin, ja kokeet voitiin myös toistaa [138,147,148].

Sähkökemiallisten reaktioiden tutkimus painottui voimakkaasti termodynaamiseen tarkasteluun aina 1940-luvun lopulle saakka. Kinetiikan tutkimus alkoi saada merkitystä 1950-luvun puolivälissä [137]. M. Stern ja A. Geary analysoivat sähkökemiallisten reaktioiden käyttäytymistä ja kehittivät uusia analyysimenetelmiä, joilla polarisaatiokäyriä tulkitaan [149]. Analyysin perusajatus oli, että korroosiopotentiaalissa näytteen pinnalla kaikkien anodisten reaktioiden yhteenlaskettu virta vastaa kaikkien katoisten reaktioiden virtaa. Sternin ja Gearyn tärkein julkaisu vuodelta 1957 [149] ei sisältänyt juurikaan uusia keksintöjä, mutta se kokosi yhteen tärkeimmät tiedot elektrodipotentiaaleista, polarisaatiosta, sekapotentialiteoriasta ja korroosiovirran muodostumisesta [137]. Sternin ja Gearyn julkaisun tärkein merkitys korroosion kannalta oli se, että nyt oli olemassa selkeä teoriakuvaus korroosion kinetiikkaan vaikuttavista tekijöistä.

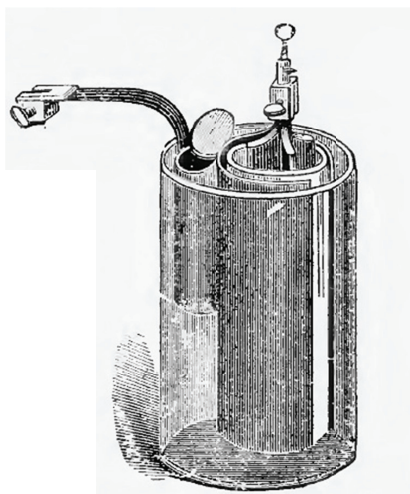
3.3 Virtalähteet

Sähkökemiallisiin reaktioihin perustuvia virtalähteitä on kaksi tyyppiä. Primäärivirtalähteitä ei tarvitse ladata ulkoisella virtalähteellä ennen käyttöä, esimerkiksi tavalliset paristot. Sekundäärivirtalähteet taas on ladattava ennen käyttöä, kuten esimerkiksi lyijyakku. Ensimmäinen käytännön virtalähde oli Voltan pylväs, ja sen monipuolisempi versio koostui toisiinsa liitetystä, sarjaan kytketyistä astioista. Voltan virtalähteiden ongelma oli, että niiden teho laski varsin nopeasti käytön aikana. Voltan pylväässä vedyn kehittyminen kuparilevyillä saattoi passivoida ne, ja sinkin pinnalle kehittyi reaktiotuotteita, jotka estivät taas niiden liukenemisen. Voltan sinkki-kupariparistot siis polarisoituivat helposti ja niiden jännite pieneni.

Humphry Davy totesi jo ensimmäisissä koesarjoissaan, että Voltan pylväs ei ollut toimiva ratkaisu. Kokeitaan varten Davy rakensi Cruickshankin [103] keksintöön perustuen oman versionsa, jossa metallilevyt olivat pystysuorassa eristävällä massalla vuoratussa laatikossa [150]. Davy käytti tällöin ilmeisesti ensimmäisenä termiä ”kenno” (cell) kuvaamaan kahden elektrodin muodostamaa paria [120]. Kennoissa käytettyjen sinkkianodien ongelma oli, että ne eivät olleet riittävän puhtaita. Happamissa liuoksissa

anodit syöpyivät, koska pinnalla muodostui sinkin ja epäpuhtausmetallien välille korroosiopareja. Puhtaan sinkin valmistaminen anodeiksi oli liian kallista, mutta ratkaisuksi keksittiin sinkin pinnan amalgamointi [151].

Ensimmäiset virtalähteet tehtiin tieteellistä tutkimusta varten. 1800-luvun alun alkuinnostuksen jälkeen sähkökemian tutkimus hidastui, koska Voltan pylvään kemiasta ei ollut kunnolliseksi virtalähteeksi. 1830-luvulta alkaen tehokkaita virtalähteitä tarvittiin lennättimiin ja sähköpinnoitukseen. Polarisoitumattomat Daniellin kuparisulfaattiparisto (1836) ja Groven typpihappoa käyttänyt paristo (1839) antoivat tasaisemman jännitteen ja suuremman virran kuin Voltan paristo. Nämä paristot tulivat käyttöön ensimmäiseksi lennättimien virtalähteinä, ja lennättimissä tarvittiin suuri jännite, mutta vähän virtaa. Daniellin kenno koostui sinkkianodista sinkkisulfaatti- tai rikkihappoliuoksessa ja kuparikatodista kuparisulfaattiliuoksessa. Liuokset erotettiin toisistaan yleensä huokoisella väliseinällä, kuva 17(a), mutta joissakin Daniellin kennon versioissa liuokset pidettiin sekoittumattomina kerroksina, jotta vältettäisiin kuparin saostuminen huokoiin väliseinään, kuva 17(b). Ratkaisu oli mahdollinen, koska kuparisulfaattiliuos on tiheämpää kuin sinkkisulfaattiliuos tai rikkihappo.



(a)



(b)

Kuva 17. Daniellin kennoja. Kuvassa (a) uloimpana on kupariastia, liuokset on erotettu toisistaan huokoisella keraamiastialla ja sinkkielektrodi on keraamiastian sisällä. Kuvassa (b) on pohjalla kuparia ja kylläistä kuparisulfaattiliuosta ja ylhäällä sinkkielektrodi sinkkisulfaattiliuoksessa [152].

Groven kennossa katodina oli platina typpihappoliuoksessa ja anodina sinkki laimeassa rikkihappoliuoksessa. Groven kenno tuotti suuren virran, mutta kennon jännite ja virta laskivat, kun hapon väkevyys pieneni vedyn-

kehityksen takia, ja kenno tuotti myrkyllistä typpidioksidia [151]. Bunsen kehitti Groven kennosta halvemman ratkaisun sähköpinnoitusta varten käyttämällä katodina hiiltä ja liuoksena rikkihappoa. Englantilainen Alfred Smee kehitti oman paristonsa vuonna 1840. Paristossa oli huokoisella hopealla pinnoitettu platinakatodi ja sinkkianodi rikkihappoliuoksessa. Kenno tuotti matalan jännitteen, mutta paljon virtaa, joten se soveltui hyvin pinnoittamiseen. Sähkösaostettujen jalometallipinnoitteiden arvoon verrattuna kennojen kemikaalikustannukset eivät olleet korkeita. [151]

Daniellin, Groven, Smeen jne. kennot perustuivat metallielektrodeihin toisistaan erotetuissa liuoksissa. Tämänlaisissa kennoissa sähkökemialliset reaktiot voivat tapahtua vaikka kennoa ei käytettäisikään, liuokset sekoittuvat ajan mittaan ja virtalähteitä on huollettava jatkuvasti. Satunnaista ja vähäistä käyttöä varten kehitettiin paristoja, joiden elektrolyytti oli kiinteä. Tätä kehitystä ajoi eteenpäin Manner-Euroopassa otettu käytäntö, että lennätin on vähäistäkin käyttöä varten tarjottava julkinen palvelu, eikä sen tarvitse tuottaa suureen käyttöasteeseen perustuvaa taloudellista hyötyä. Sinkkiin ja mangaanidioksidiin perustuvat virtalähteet ilmestyivät 1850-luvulla, mutta vasta Leclanchén 1866–1868 kehittämä kenno $\text{Zn-NH}_4\text{Cl-MnO}_2$ oli toimiva, koska siinä oli sinkkiä syövyttämätön elektrolyytti. Leclanchén kennosta kehittyi 1880-luvulla nykyinen paristo. [151]

Sekundäärivirtalähteisiin liittyvä sähköön varastoituminen oli havaittu 1800-luvun alussa primäärivirtalähteiden tutkimuksen yhteydessä. Ilmiön taustalla oli primäärivirtalähteen reaktiotuotteiden purkautuminen, ja tämän tapahtuessa virta kulki päinvastaiseen suuntaan kuin alun perin virtalähteessä. Ensimmäisen käyttökelpoisen sekundäärivirtalähteen, eli lyijyakun, kehitti ranskalainen Gaston Planté 1859–1873. Verrattuna aikaisempiin virtalähteisiin Plantén akku, jossa elektrodeina olivat lyijy ja lyijydioksidi ja elektrolyytinä rikkihappo, voitiin ladata uudelleen vaihtamatta elektrodeja. Planté kokeili erilaisia elektrodiratkaisuja sisäkkäin rullatuilla levyillä ja yhdensuuntaisilla levyelektrodeilla [153]. Plantén akun lataamiseen ei ollut käyttökelpoista menetelmää ennen tehokkaiden generaattorien keksimistä 1870-luvulla [154]. Ensimmäisten akkujen ongelma oli myös se, että elektrodien muuntaminen lyijystä huokoiseksi lyijyksi ja lyijydioksidiksi vaati useampia lataus- ja purkujaksoja [153,154]. Faure kehitti 1880–1881 menetelmän valmistaa elektrodit lähtien lyijyoksidista Pb_3O_4 , ja akun alkulatauksen aika saatiin laskettua kolmesta kuukaudesta 60 tuntiin [154]. Lyijyakun avulla toteutettiin sähköauto vuonna 1881, sähkövalaistusta Pariisissa ja Wienin palatsissa 1882–1883 ja kolme sukellusvenettä 1885–1888 [154]. Lyijyakun kemia ja toiminta tunnettiin hyvin 1900-luvun alussa [155], ja lyijyakuista on kehitetty erilaisia versioita riippuen käyttökohteesta, tarvitaanko esimerkiksi suurta huippuvirtaa tai suurta kapasiteettia.

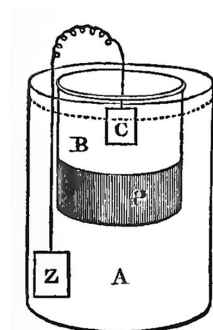
Paristojen tarve virran tuottamiseen sekä tutkimukseen että teollisuuteen väheni, kun kehitettiin generaattori tasavirran tuottamiseen. Faraday oli 1831 keksinyt sähkömagneettisen induktion, jolla mekaaninen energia muuttuu sähköenergiaksi [156]. Vuonna 1832 ranskalainen Hippolyte Pixii rakensi laitteen, jossa hevosenkämmägnettiin pyöritettiin kahden kelan alla. Pixii onnistui hajottamaan laitteellaan vettä elektrolyysillä. J. Saxton ja E.M. Clarke paransivat Pixiin laitetta pyörittämällä kevyempiä keloja raskaamman kestonmagneetin ollessa paikallaan. Vuonna 1842 J.S. Woolrich sai patentoitua ensimmäisen ”magneto-elektrisen” koneen (Eng. Pat. 9,431) [18]. Vuonna 1860 Pacinotti kehitti rengasankkurin, jolla saatiin tuotettua tasaisempaa virtaa. Tähän keksintöön perustuivat tulevat tasavirtalaitteet. Vuonna 1866 H. Wilde paransi tehoa käyttämällä ankkureina pehmeää rautaa magnetisoituvan teräksen sijasta. Vuonna 1871 belgialainen Z. Gramme valmisti laitteen, jossa oli paranneltu, useita keloja käsittävä rengasankkuri. Grammen laite tuotti tasaisempaa virtaa ja suurempia jännitteitä kuin aikaisemmillä laitteilla [18]. Virtalähteiden kehitys oli nopeaa 1870-luvulta alkaen, ja erilaisia teknisiä ratkaisuja ja valmistajia oli pian kymmeniä. Ensimmäinen sähkökemian alueen käyttökohde oli ilmeisesti Primen hopeapinnoittamo Birminghamissa vuonna 1844, jossa käytettiin Woolrichin laitteita [18,85]. Laitteita kehitettiin voimakkaasti, ja kuparin raffinoinnissa oli 1890-luvulla käytössä ainakin 14 erilaista generaattoriratkaisua, joista suurimmat tuottivat 5000 A ja 300 kW [18].

3.4 Sähkösaostus

Virtalähteiden lisäksi sähkökemian tärkeä sovellus oli galvanotekniikka, pinnoittaminen, sähkömuovaus ja -työstö, joita alettiin harrastaa 1840-luvulla. Metallin saostuminen paristoissa katodin pinnalle oli ensimmäinen havainto sähkösaostumisesta. Nicholson ja Carlisle sekä Cruickshank kuvasivat Voltan pylväällä tekemillään veden elektrolyysikokeilla, kuinka kupari tai lyijy saostui pylvään negatiiviseen johtimeen, siis katodille. Saksassa ja Ranskassa saatiin samalla tavoin saostumaan hopeaa ja tinaa. Nämä ensimmäiset 1800-luvun alun saostumat olivat dendriittisiä, mutta jo 1801 Wollaston raportoi tasaisen ja kiinni pysyvän kuparikerroksen saostumisen hopean pinnalle, kun hopea ja jokin epäjalompi metalli kytkettiin yhteen kuparisulfaattiliuoksessa [119,157]. Italialainen Luigi Brugnatelli kuvasi ilmeisesti ensimmäisenä sähkösaostuksen käyttämistä pinnoittamiseen. Brugnatelli kertoo lyhyissä säilyneissä kirjeissään vuosilta 1803–1805 pinnoittaneensa hopeamitaleja kullalla käyttäen Voltan pylvästä virtalähteenä [157]. Tämän jälkeen kiinnostus sähköpinnoittamiseen vaikuttaa hiljenneen 30 vuodeksi.

Faraday muotoili sähkökemiallisten reaktioiden lakinsa 7. esitelmässään 1834 ja määritteli samalla sähkökemiallisen ekvivalentin käsitteen [124]. De la Rue kuvasi 1836, kuinka hänen Daniellin kennon versiossaan, jossa kupari ja sinkki olivat molemmat kuparisulfaattiliuoksessa, kuparia saostui kummankin metallin päälle [158]. Kun paristoa käytettiin, sinkin päälle saostui kuparia sementoitumalla ja kuparikatodin päälle elektrolyyttisesti. Kuparin päälle saostunut kupari voitiin irrottaa, ja sen takapinnalla olivat toistuneet kaikki alkuperäisen kuparikatodin pinnan piirteet [158].

Golding Bird kehitti Daniellin kennosta versiota, jolla kykenisi tuottamaan pieniä virtamääriä useiden vuorokausien ajan, ja onnistui saostamaan metallia katodin päälle [92,159]. Ilmiö oli sama, joka oli havaittu aikaisemminkin paristoissa. Birdin paristossa anodi- ja katoditilat oli erotettu toisistaan huokoisella väliseinällä, kuva 18. Ulommassa astiassa A on epäjaloa metallia Z syövyttävä liuos, esimerkiksi sinkkipala natriumkloridiliuoksessa. Sisemmässä astiassa B on jalompaa metallia sisältävää liuosta. Epäjalomman metallin Z liukeneminen saa aikaan metallin saostumisen jalomman metallin C pinnalle. Bird saosti kloridi- ja nitraattiliuoksista mm. kuparia, rautaa, tinaa, sinkkiä, vismuttia, antimonia, lyijyä ja hopeaa [92].



- A. The exterior cylinder containing brine.
- B. The inner cylinder containing the metallic solution.
- C. The copper electrode on which metallic crystals are formed.
- Z. Zinc or positive electrode.
- P. The thick plaster plug, (closing the cylinder B,) in which veins of the crystalline metals become formed by the passage of the current from Z. to C.

Kuva 18. Golding Birdin huokoisella väliseinällä tehty paristo [160].

Saksalaissyntyinen Moritz Hermann Jacobi keksi sähkömuovauksen vuonna 1837 työskennellessään Pietarissa [161]. Jacobi oli havainnut saman saostumisilmiön kuin Golding Bird, mutta hän hallitsi saostusprosessia mittaamalla jännitettä ja säätämällä kennon voimakkuutta. Muotin piirteet kyettiin toistamaan saostamalla kuparia riittävän hitaasti ja kappale irrotettiin muotista lämmittämällä. Jacobin keksintö julkaistiin Englannissa maaliskuussa 1839, ja välittömästi herrat J.C. Jordan ja T. Spencer ilmoittivat kumpikin tahoillaan tehneensä saman havainnon ja kuvasivat prosessinsa Jacobia tarkemmin. Muutaman vuoden kestäneen auktoriteettien välisen väittelyn jälkeen menetelmän kehittäjäksi ainakin Englannissa

julistettiin Jordan. Muuta hän ei saanut kuin maineen, koska menetelmä perustui muiden tekemiin havaintoihin, ja sähkömuovaus ja pinnoittaminen olivat 1840-luvun alussa muuttuneet jokamiehen harrastuksiksi [84].

Sähköpinnoittamisessa käytettiin aluksi hyväksi ilmiötä, joka oli havaittu paristoissa saostumina katodeille. Ensimmäinen patentti tällaisesta ”single cell” -menetelmästä myönnettiin 1838 G.R. Elkingtonille kuparin ja messingin pinnoittamisesta sinkillä kiinnittämällä niihin sinkkikappale ja upottamalla esineet kiehuvaan sinkkikloridiliuokseen [84]. Vuonna 1840 siirryttiin käyttämään paristoja virtalähteenä. Vuonna 1842 J.S. Woolwich patentoi ensimmäisen generaattorinsa, ja tätä tyyppiä käytettiin vuosia pinnoituksen virtalähteenä [99]. Taulukossa 5 on lueteltu metallien pinnoitusprosesseja ja niiden kehittymistä pääosin 1800-luvun aikana [86].

Taulukko 5. Sähkösaostettujen metallisten pinnoitteiden ja pinnoitusmenetelmien kehittyminen [86].

Pinnoitusprosessi	Prosessi keksitty	Prosessi tuotannossa
Nikkeli	Böttger 1842	1849, Adams paranteli 1869
Hapan kupari	Cruikshank 1801 Jacobi 1838	1840 sähkömuovauksessa
Syanidikupari	Miller 1861	1865 pinnoittamisessa
Hapan sinkki	Falk 1887 (epävarma)	Noin 1895
Syanidisinkki	1902	Noin 1905
Kadmium	MacMillan 1849	Noin 1900
Tina	1850	1910
Lyijy	Noin 1856	1910-1920
Kromi	Bunsen 1854 Sulzer 1907	1924
Hopea	De la Rive 1840 John Wright	1840
Kulta	Brugnatelli	1834
Platina	Elkington 1837	1840
Rhodium	1891	1840
Rauta	Becquerel 1831	1840
Antimoni	Goves 1856	
Messinki	Pfanhauser 1875 (epävarma)	Ennen 1895

Ensimmäiset kaupalliset sähkösaostetut pinnoitteet olivat syanidipohjaisesta kylvystä saostettuja hopeapinnoitteita. John Wright oli keksinyt syanidikylvyn, ja G.R. Elkington ja H. Elkington saivat tähän kylpyyn perustuvalla menetelmälleen englantilaisen patentin maaliskuussa 1840 ja ranskalaisen joulukuussa 1840 [99]. Pinnoitteiden valmistaminen ei kuitenkaan ollut helppoa, ja kesti vuosia ennen kuin pinnoitteiden värivirheet, mattapinta, huono adheesio ja pinnoitteen epätasainen saostuminen kyettiin

poistamaan. Ensimmäinen hopean kiiltolisa keksittiin vahingossa, kun huomattiin, että sähkömuovauksen muottien pinnoituksessa käytetty hiilidisulfidi teki saostuskylvyssä muotin lähellä olleiden esineiden pinnoitteen kiiltävän [99]. Sama ratkaisu toimi myös kuparille, kun kylvyssä oli paljon muotteja sähkömuovausta varten.

Kuparipinnoitteiden valmistaminen alkoi happamien kylpyjen käytöstä sähkömuovauksessa. Kuparin pinnoituskylpyjä kehittyi kaksi erilaista. Hapan kylpy perustui kuparisulfaattiin ja rikkihappoon, ja sillä saatiin paksuja pinnoitteita lyhyessä ajassa. Emäksinen kylpy perustui syanidikompleksien käyttöön, ja sitä käytettiin sekä välipinnoitteena että epäjalojen metallien pinnoittamiseen, jotka olisivat happamassa kylvyssä joko saaneet aikaan sementaatioreaktion kautta helposti irtoavan kuparikerroksen tai syöpyneet itse [99]. Happaman kuparikyllyn tärkein käyttökohde oli paksujen, kiillotettavien välipinnoitteiden saostaminen. Menetelmä saostaa ensin ohut tartuntapinnoite syanidikylvystä ja sitten paksumpi pinnoite happamasta kylvystä on siis kehitetty jo 1860-1870-luvuilla. Kuparipinnoitteilla oli paljon erilaisia käyttökohteita, kuten välipinnoite ennen jalometalli- tai nikkelpinnoitetta, rautaesineiden pinnoittaminen paksulla kuparikerroksella niiden värjäämiseksi kemiallisesti pronssin väriksi, painolevyjen pinnoittaminen ja sähkömuovaus. Johtamattomia materiaaleja kuparoi- tiin laittamalla esineen pinnalle ohut kupari- tai messinkiverkko ja pinnoit- tamalla ne metallijauheella tai kemiallisesti saostetulla jalometallilla. Kan- kaita ja lankoja pinnoitettiin saostamalla kahden valssin välissä, jolloin metallia saostui kuitujen väliin. Lisäämällä kuparikylpyyn sinkkisuoloja voitiin saostaa erivärisiä messinkipinnoitteita.

Nikkeli on epäjalo metalli, joten siitä ei voitu tehdä happamia pinnoitus- kylpyjä. Nikkelin saostaminen kaksoissuolakylvyistä patentoitiin 1869 [99]. Tavallisesti käytettiin nikkeli-ammoniumsulfaattia, josta tehtiin heikosti happamia, neutraaleja tai lievästi emäksisiä kylpyjä, joilla kuitenkin oli riittävän hyvä johtokyky [133]. Nikkelipinnoite oli kova ja kiiltävä. Nikkeli toimi pienten työkalujen ja lääkärien instrumenttien korroosiosuojana sekä kiiltävänä pinnoitteena eri kohteissa pienistä käyttöesineistä porraskaitei- siin. Nikkelipinnoitusta pidettiin aluksi ratkaisuna kaikkiin kohteisiin, joissa tarvittiin hopean ulkonäköä ja kemiallista kestävyyttä. Nikkeli ei kuitenkaan kestänyt tummumatta esimerkiksi ilmastorasituksessa tai kos- ketuksissa tiettyjen elintarvikkeiden kanssa [84,85]. Ensimmäiset nikkeli- kylvyt tuottivat himmeän pinnoitteen, joka useissa kohteissa piti kiillottaa työläästi käsin. Wattsin nikkelikylpy 1916 mahdollisti suuremman tuotan- tonopeuden ja kiiltävämmän pinnan. Lisäaineiden käyttöönotto 1927 poisti kiillottamisen tarpeen ja kromisilauksen kehittäminen 1930-luvulla esti nikkelipinnoitteiden tummumisen ulkoilmassa [86].

Galvanotekniikka pysyi jonkin aikaa harrastelijoiden huvina, mutta 1860-70-luvulla galvanotekniikka siirtyi massatuotannon asteelle. Pariisissa pinnoitettiin satoja valurautaisia patsaiden jäljennöksiä ja lyhtypylväitä paksulla, noin millimetrin paksuisella kuparikerroksella. Näitä pinnoitettuja kappaleita on edelleen jäljellä, muun muassa patsaiden jäljennöksinä suihkulähteissä. Jäljennösten teko sähkömuovaamalla taide-esineistä, museoiden kokoelmista ja lähes kaikesta mahdollisesta alkoi olla merkittävää liiketoimintaa 1800-luvun viimeisinä vuosikymmeninä. Esimerkiksi South Kensington Museum (nykyään Victoria and Albert Museum) Lontoossa julkaisi 1872 hinnaston, jossa oli noin 500 esinettä. Jäljennökset saattoivat olla kooltaan hyvinkin suuria, ja esimerkiksi Pariisin Oopperan julkisivuun 1874 sähkömuovaamalla valmistettu kuparinen muusapatsas oli 20 jalkaa korkea. [92]

Sähkösaostettuja metallipinnoitteita käytetään myös korroosionestoon. Metallipinnoitteiden käytössä on aina otettava huomioon vaurioituneen pinnoitteen aiheuttama korroosioriski epäjalommalle perusaineelle. Kahden eri metallin välille voi muodostua paikallista korroosiota ajava jännite samalla tavalla kuin Voltan pylväässä ja muissa primäärivirtalähteissä. Perusainetta jalompien pinnoitteiden on oltava huokosettomia, jotta korroosiota ei tapahtuisi pinnoitteen alla jalousaste-erojen kiihdyttämänä. Perusainetta epäjalommat pinnoitteet taas toimivat uhrautuvina pinnoitteina, eikä tällöin pinnoitteen vaurio kiihdytä perusaineen syöpymistä.

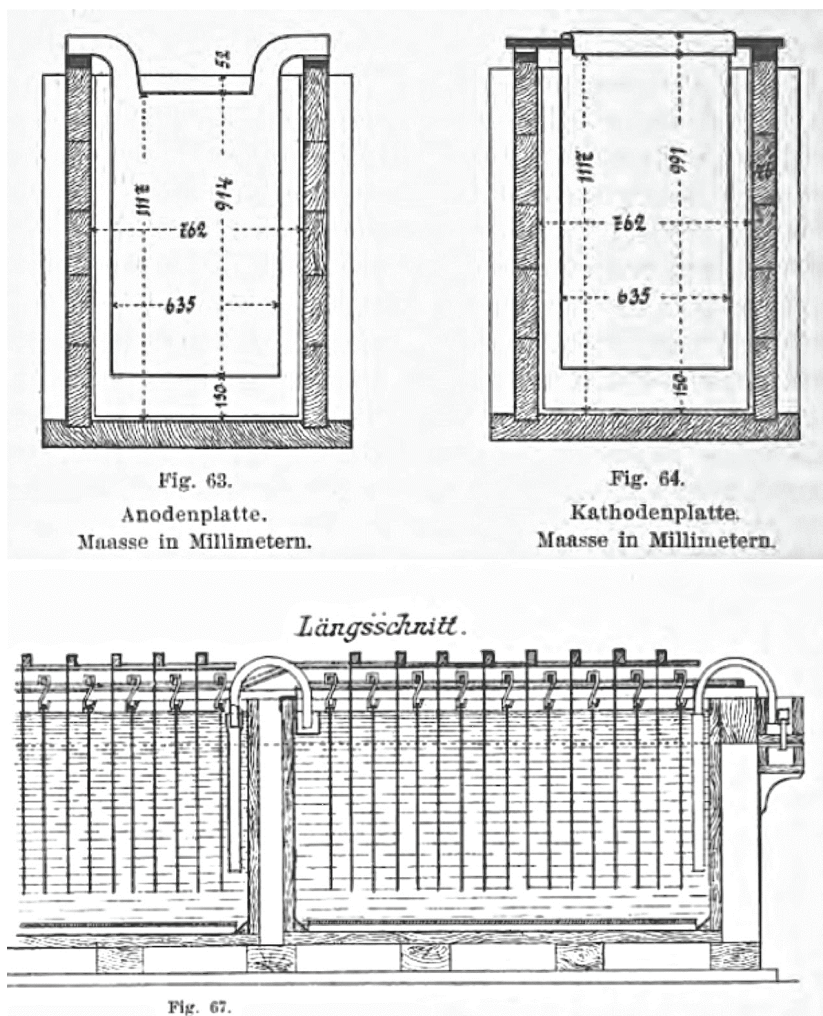
Kuparia ja messinkiä käytetään pohja- ja välikerroksina. Nikkeli on tärkeä pinnoite, koska se on kova, kiillotettavissa ja sillä saadaan ohuilla kerros-paksuuksilla huokoseton pinnoite. Nikkelipinnoite silataan usein ohuella kromipinnoitteella ulkonäön takia. Kromia käytetään myös paksuna kova-kromipinnoitteena sen kovuuden, kulumiskestävyyden ja alhaisen kitkaker-toimen takia. Lyijyä on käytetty sähkösaostettuna korroosionestopinnoitteena lähinnä vain teräksen suojana rikkihapossa ja fluorivetyhapossa. Jalometallipinnoitteita on käytetty silloin, kun tuote on ollut riittävän arvokas ja korroosio olisi pilannut tuotteen tai kohteessa ei muuten ole saanut tapahtua korroosiota. Uhrautuvia korroosionestopinnoitteita teräkselle ovat sinkki, tina ja kadmium. Sinkkiä sähkösaostettiin 1800-luvun loppupuoliskolta alkaen raudan ja teräksen korroosiosuojaksi, mutta kuumasinkitys syrjäytti sen [99]. Sähkösaostettua tinapinnoitetta ryhdyttiin käyttämään säilyketölkkien korroosiosuojana 1940 [86]. Kadmiumpinnoitteita käytettiin 1930–40-luvuilta alkaen sinkin sijasta kriittisissä kohteissa, joissa sinkin korroosiotuotteet aiheuttivat ongelmia liikkuvissa osissa tai sähkö-laitteissa [40].

3.5 Metallien valmistus

Metallien sähkökemiallisen valmistuksen alkuna voidaan pitää kuparin sementoimista raudalla kaivosten vesistä. Sähkökemiallisilla menetelmillä kyettiin eristämään useita metalleja Voltan pylvään keksimisen jälkeen, mutta metallien merkittävään tuotantoon näistä ratkaisuista ei ollut. Metallien pinnoittaminen sähkösaostamalla alkoi Jacobin keksinnöistä 1837. Sähköpinnoituksessa tarvittavat jännitteet ja virrat olivat niin pieniä, että pinnoitus voitiin toteuttaa kemiallisilla virtalähteillä. Metallien tuotannossa tarvittavat virtamäärät ovat paljon suurempia eikä prosessia kannattanut toteuttaa siten, että metallin tuotantoon pitää sähkövirran saamiseksi liuottaa enemmän metallia kuin sitä saadaan talteen. Metallien valmistuksessa elektrolyysiä käytettiin pääasiassa metallien puhdistukseen eikä niinkään metallien talteenottoon liuksesta. Poikkeuksena oli sinkki, jonka talteenottoon kehitettiin useampiakin menetelmiä [18,162]. Metallien puhdistuksessakin päätavoite oli usein arvokkaiden epäpuhtauksien talteenotto eikä puhtaamman metallin valmistaminen, koska erityisen puhtailla metalleilla ei ollut kaupallista käyttöä. Poikkeuksia olivat kupari, jossa epäpuhtaudet vaikuttivat voimakkaasti johtokykyyn, sekä jalometallit.

Metallien sähkökemiallinen valmistus alkoi kuparin raffinoinnista 1860-luvulla. Raakakuparin puhdistuselektrolyysin patentoi ensimmäisenä englantilainen James Elkington (hopeapinnoittaja G.R. Elkingtonin poika) vuonna 1865 (Br. Pat. 2,838) ja 1869 (Br. Pat. 3,120) [18]. Ensimmäinen kuparin raffinointilaitos oli Elkingtonien laitos Pembreyssä Etelä-Walesissa vuodelta 1869. Laitos perustettiin tuottamaan puhdasta kuparia välipinnoitteeksi koska heidän hopeointilaitoksiinsa [17]. Menetelmissä käytettiin virtalähteenä generaattoria. Sähköteollisuuden kasvu edellytti puhtaan kuparin valmistamista suurissa määrissä. Vuonna 1894 Gore luetteli parikymmentä kuparin raffinointilaitosta eri puolilla maailmaa [18], ja vuonna 1903 Ulke mainitsi yli kolmenkymmenen laitoksen olevan toiminnassa tai rakenteilla [17]. Kuparielektrolyysin perusratkaisu 1800-1900-luvun vaihteessa oli samantapainen kuin nykyäänkin. Anodit ja katodit ovat suorakaitteen muotoisia, anodeihin on valettu ripustuskorvakkeet ja katodien siemenlevyt kiinnitetään virransyöttökiskoon. Anodit ja katodit ovat elektrolyysikennossa vuorotellen ja liuosvirtaus kulkee kennon läpi pitkittäissuunnassa, kuva 19.

Moebius-elektrolyysi hopealle kehitettiin 1884, ja siinä käytetään hopeanitraattia elektrolyytinä. Hopeaa jalommat epäpuhtaudet kuten kulta ja platinaryhmän metallit kerätään yleensä anodipussiin. Koska hopealla on taipumus kasvaa voimakkaasti dendriittisenä, hopea irrotetaan katodilta yleensä mekaanisesti tai käytetään jatkuvasti liikkuvaa katodinauhaa. [18]



Kuva 19. Kuparin raffinoitielektrolyysin anodi, katodi ja kennoratkaisu 1800-luvun lopulta [133].

Sinkin elektrolyytin talteenotto kehitettiin 1870- ja 1880-luvulla. Ensimmäiset patentit ovat Saksasta, D.R.P 14,256 vuodelta 1880 ja D.R.P 21,775 vuodelta 1881. Elektrolyytteinä käytettiin sekä kloridi- että sulfaattiliuoksia. Sinkkielektrolyysi saatiin toimimaan suuressa mittakavassa vasta 1910-luvulla kun ymmärrettiin liuospuhdistuksen merkitys. Epäpuhtauksien takia samanlaista raffinoitielektrolyysiä kuin kuparin valmistuksessa ei saatu onnistumaan kuin harvoissa tapauksissa. 1910-luvulla sovellettiin jo nykyistä menetelmää, eli pasutus, rikkihappoliuotus ja elektrolyysi. Suurimmat laitokset tuottivat 50–150 tonnia päivässä käyttäen alumiinikatodeja ja lyijyanodeja ja antamalla mangaanidioksidikerroksen muodostua suojaamaan anodien pintaa. [162]

Lyijyn raffinointielektrolyysin kehitti Keith vuonna 1878, ja ensimmäisen sovelluksen päätavoite oli hopean talteenotto. Menetelmässä käytettiin anodeja, joissa oli noin 90 % lyijyä. Ongelmana oli sopivan elektrolyytin löytäminen, koska nitraatti liuotti myös hopean, ja lyijysulfaatti ei liennut rikkihappoon. Elektrolyytinä käytettiin lopulta natriumasetaattia ja lyijysulfaattia. Anodit pidettiin kangaspusseissa, jotta anodilieju saataisiin talteen. Alkuperäisessä ratkaisussa lyijy saostui altaan pohjalla olevalle katodille huokoisena massana. Myöhemmin saostunut lyijy irrotettiin pystyasennossa olevista katodeista mekaanisesti sopivin väliajoin ja joissakin laitoksissa käytettiin pyöriviä rumpukatodeja, joista lyijy raavittiin irti. Pyörivät katodit oli tehty raudasta tai kupariseoksista, niiden halkaisija oli metri, ja ne pyörivät hitaasti kierroksen minuutissa. Ongelmana lyijyn raffinoinnissa oli anodien passivoituminen, jonka estämiseksi käytettiin erilaisia salaisia lisäaineita, jotka todennäköisesti olivat orgaanisia lyijysuoloja. Huokoiselle lyijylle uskottiin olevan käyttöä akkujen valmistuksessa. Toimivammat ratkaisut kehitti A.G. Betts 1900-luvun alussa. Bettsin fluosilikaattielektrolyytti tuotti aluksi myös huokoista lyijyä, jolla ei ollut käyttöä sen sisälle jääneen elektrolyytin takia. Kiinteää ja tiivistä lyijyä saatiin saostettua lisäämällä elektrolyyttiin gelatiinia. 1900-luvun alussa elektrolyysillä pystyttiin tuottamaan yli 99,99 % puhdasta lyijyä. Bettsin raffinointiprosessi on edelleen käytössä. [84,163]

Tinatun teräsromun käsittelyä tinan talteen ottamiseksi on yritetty 1880-luvulta alkaen. Pieneksi pilkottu romu pakattiin puisiin koreihin ja pitkiä romun palasia käytettiin virransyöttöön. Katodeina käytettiin tinattuja kuparilevyjä ja elektrolyytinä noin 10 % rikkihappoa. Tinaa saatiin saostettua huokoisena katodina tai partikkeleina kunnes liuos oli kyllästynyt romusta liuenneesta raudasta [18].

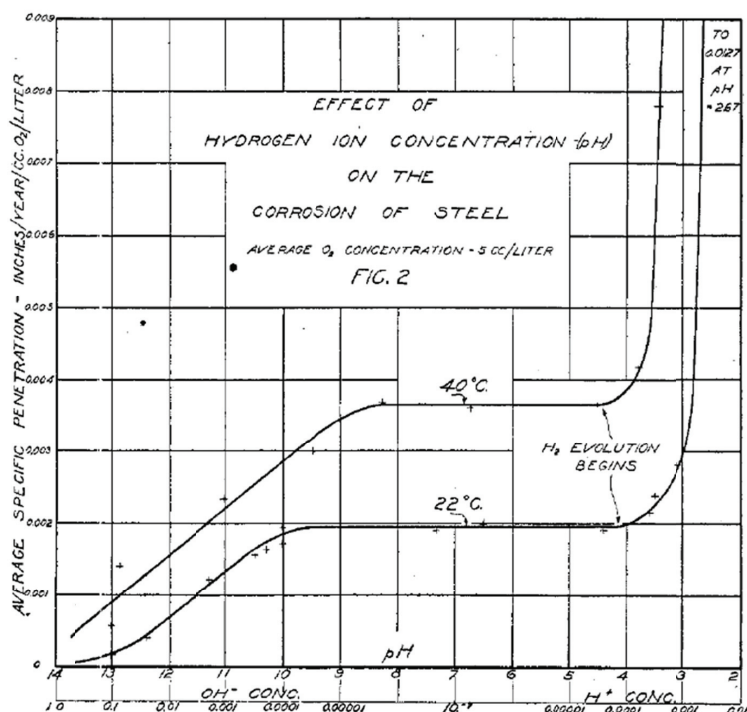
Ensimmäinen nikkelin puhdistuselektrolyysi perustettiin Kristiansandiin Norjaan vuonna 1910. Tässä Hybinetien prosessissa käytettiin metallianodeja. Myöhemmin 1950-luvulla kehitettiin puhdistuselektrolyysi myös nikkelikivelle, joka sisältää nikkeliä ja nikkelisulfideja. Nikkelin puhdistuselektrolyysiä ei koskaan ole ollut montaa toiminnassa, vaan pääasiallinen sähkökemiallinen valmistusmenetelmä on ollut talteenottoelektrolyysi. Talteenottoelektrolyysi voidaan tehdä joko sulfaatti- tai kloridiliuoksessa, ja talteenotto prosessit on kehitetty pääosin 1900-luvun alkupuolella ja puolivälissä. [30]

4 Korroosion teorian muotoutuminen

Korroosioon liittyvien tekijöiden keksiminen eteni varsin satunnaisesti aina 1800-luvun alkupuolelle saakka. Ensimmäinen korroosiotutkimus on ilmeisesti ollut Robert Boylen ”Experiments and Notes about the Mechanical Origine or Production of Corrosiveness and Corrosibility” vuodelta 1675, jossa korroosion aiheuttajaksi esitettiin metallin pinnan epäsopiva huokoisuus ja rakenne tietyn liuoksen kanssa [9]. Korroosion ymmärtämistä helpottaneet havainnot voidaan ajallisesti ryhmitellä kolmeen alueeseen: Mitä on korroosio, mikä saa aikaan korroosion ja miten korroosiota voidaan estää. Korroosioon liittyviä tieteellisiä selvityksiä on tehty 1800-luvun alusta. 1900-luvun alusta on kehitetty myös korroosionestotekniikkaa, koska korroosion kustannukset alkoivat olla huomattavat [2]. Lynesin kokoamassa kirjallisuusluettelossa korroosioon liittyvät julkaisut on jaettu neljään ryhmään [2]:

- Principles (julkaisuja vuosilta 1790-1939)
- Corrosion-Resistant Alloys (julkaisuja vuosilta 1880-1939)
- Protective Coatings (julkaisuja vuosilta 1500-1927)
- Protective Treatments (julkaisuja vuosilta 1824-1917)

Korroosion liittyviä keksintöjä tehtiin kemian ja sähköön tutkimuksiin liittyen. Osa tärkeistä keksinnöistä tehtiin suoraan jonkin ongelmatapauksen ratkaisun yhteydessä. 1900-luvun alkuun saakka korroosion teoreettinen tietämys eteni hitaasti, koska vallalla oli yleensä yksi totuutena pidetty käsitys; aluksi flogiston, sitten hapen aiheuttama korroosio, happojen aiheuttama korroosio jne. 1900-luvun alussa varsinkin Iso-Britanniassa keskityttiin hiilidioksidin ja vetyperoksidin vaikutukseen, kun taas muualla maailmassa selitystä etsittiin sähkökemiallisista ilmiöistä [164]. 1900-luvun alusta aina 1940-luvulle saakka teoreettinen kehitys kulki hitaasti kohti sähkökemiallisen korroosion, hapen aiheuttaman korroosion ja happojen aiheuttaman korroosion teorioiden yhdistymistä. Se, että korroosioon voi vaikuttaa monta eri tekijää samanaikaisesti, oli todettu viimeistään 1910-luvulla, esimerkiksi Friend [27]. Hyvä esimerkki monen tekijän vaikutuksesta on Whitman *et al.* vuonna 1924 julkaisema kuva pH:n vaikutuksesta raudan korroosioon, kuva 20 [165].



Kuva 20. Ympäristön pH:n vaikutus raudan korroosioon [165].

Tärkeimpinä tekijöinä korroosioon vaikuttavat matalalla pH-arvolla vetyionipitoisuus, neutraalilla alueella liuenneen hapen pitoisuus ja korkealla pH-arvolla suojaavien reaktiotuotekerrosten muodostuminen. Sekä Whitman *et al.* [165] että työtä ohjannut F.N. Speller [44] toivat esille, että tilanne on monimutkaisempi. Esimerkiksi eri pH-alueilla teräksen korroosioon vaikuttavia tekijöitä on esitetty likimain tärkeysjärjestyksessä taulukossa 6, mutta eri tilanteissa nämäkin järjestykset vaihtelevat.

Taulukko 6. Veteen upotetun teräksen korroosioon vaikuttavia tekijöitä tärkeysjärjestyksessä eri pH-alueilla [44].

Emäksinen alue, pH > 10, korroosio on hidasta	Neutraali alue, pH = 4,3-10, korroo- sio on kohtalaista	Hapan alue, pH < 4,3, korroosio on nopeaa
Suojaavat kerrokset	Happipitoisuus	Vetyionipitoisuus
Happipitoisuus	Suojaavat kerrokset	Vedyn yli potentiaali
Metallin koostumus	Vetyionipitoisuus	Metallin koostumus
Vetyionipitoisuus	Metallin koostumus	Happipitoisuus
Vedyn yli potentiaali	Vedyn yli potentiaali	Metalli-ionipitoisuus
Metalli-ionipitoisuus	Metalli-ionipitoisuus	Suojaavat kerrokset

Korroosion selittävän yleisen teorian muotoutumista hidasti se, että ehdotetuista teorioista puuttui pitkään jokin tärkeä palanen. Puhdas kemiallisten reaktioiden termodynaaminen tarkastelu tai reaktionopeuksien määrittäminen eivät yleensä tuottaneet tulosta, koska niissä ei otettu huomioon metallin rakenteen vaikutusta eikä usein myöskään passivoitumisilmiöitä [164]. Näistä syistä johtuen yritettiin usein väkisin todistella yhtä ainoaa teoriaa. Vasta Wagnerin ja Traudin 1938 esittämä sekapotentialiteoria [166] sekä Pourbaixin teoreettiset tutkimukset metallien ja yhdisteiden tasapainotiloista 1930- ja 1940-luvulla, *e.g.* [167], muodostivat nykyisen korroositeorian perustan. Hyvin pitkälle yksinkertaistetussa ajatusmallissa vesiliuoksissa tapahtuva korroosio perustuu metallin pinnalla tapahtuviin sähkökemiallisiin reaktioihin, joita seuraa mahdollisesti suojaavien reaktiotuotteiden muodostuminen liuenneista metalli-ioneista.

4.1 Flogiston-teoria

Antiikin ajan jälkeen seuraavan korroosioon liittyvän teorian kehitti Hallen yliopiston lääketieteen ja kemian professori Georg Ernst Stahl (1660-1734) noin vuonna 1700. Tällä Flogiston-teorialla pyrittiin selittämään lähinnä palamista. Palamisessa aineesta vapautuu flogistonia, joka on ainetta, jolla ei ole mitään aistein havaittavia ominaisuuksia eikä massaa. Flogiston perustuu kreikan kielen sanaan *phlogistos* eli palanut [112]. Flogistonia ei voida havaita aineena vaan ainoastaan lämpöä muistuttavana ilmiönä. Koska suljetussa tilassa palaminen loppuu, oletettiin, että ilma kykenee sitomaan vain tietyn määrän flogistonia.

Flogiston-teorian mukaan korroosio on hyvin hidasta palamista. Kun flogiston oli poistunut materiaalista, jäljelle jäänyttä osaa kutsuttiin termillä ”*calx*”, joka saattoi olla yhtä hyvin puun palamisesta jäänyttä tuhkaa kuin raudan ruostetta. Flogistonilla selitettiin myös se, miksi kivistä kyettiin valmistamaan metallia. Kivessä ei ole flogistonia, mutta kun sitä kuumentettiin runsaasti flogistonia sisältävän hiilen kanssa, flogiston siirtyi hiilestä kiveen. Jäljelle jäi vain tuhka, joka ei sisältänyt enää flogistonia ja flogistonista rikas metalli. [168]

Flogiston-teorian heikkous oli siinä, että jotkut flogistonia sisältävät aineet, kuten puu ja hiili, paloivat nopeasti ja suureksi osaksi katosivat. Toiset aineet, kuten juuri metallit, paloivat hitaasti ja niiden paino kasvoi. Tämä ei kuitenkaan suuresti häirinnyt, koska tuohon aikaan kvalitatiivinen selitys ilmiöille oli usein riittävä, eikä kvantitatiivisia painon muutoksia viitsitty pohtia. Ilmiöiden selittämiseksi flogistonille esitettiin jopa negatiivista massaa. Negatiivinen massa oli ilmeisesti se seikka, joka loppujen lopuksi johti Flogiston-teorian häviämiseen.

Robert Boyle ja Friedrich Hoffmann osoittivat, että ruoste painaa enemmän kuin metalli, joten ruostuminen ei voinut olla materian häviämistä [4]. Guyton de Morveau osoitti, että metallien paino kasvaa, kun ne reagoivat ilmassa [112]. Scheele ja Priestley julkaisivat toisistaan tietämättä 1770-luvun alkupuolella tutkimuksensa hapestä, jota Priestley kutsui deflogistoituneeksi ilmaksi [112]. Flogiston-teoria alkoi menettää merkitystään, kun Antoine Lavoisier osoitti metallien kalsinointikokeilla, että ilmassa on kaksi komponenttia, joista vain toinen reagoi [13,112].

4.2 Happikorroosio teoria

Antoine Lavoisier (1743-1794) osoitti Scheelen ja Priestleyn löytämän hapen alkuaineeksi. Lavoisier selvitti tarkoilla painomittauksilla, että palamisessa metallin paino kasvaa ja pelkistyksessä metalliyhdisteen paino pienenee. Lavoisier havaitsi, että hiilen, fosforin ja rikin palaessa muodostuvat yhdisteet ovat happamia, ja uskoi, että palamista ylläpitävä ilman komponentti on happojen olennainen osa. Tätä ainetta hän kutsui nimellä *principe oxygène*, myöhemmin *oxigène*, ja nykyään nimitys on *oxygène*. Termi tarkoitti hapon muodostajaa. Lavoisierin mukaan kaikissa hapoissa oli happea. Myöhemmin Lavoisier onnistui vielä valmistamaan vetyä ja osoittamaan, että vesi on vedyn ja hapen reaktiotuote. Epämetallien oksideja Lavoisier piti happoina [112]. Flogiston-teoria käännettiin Lavoisierin toimesta toisinpäin. Korroosio ei ollutkaan jonkin poistumista metallista, vaan jonkin yhtymistä metalliin.

Lavoisier kuvasi kirjassaan *Traité Élémentaire de Chimie* (1789) metallien reagoimisen hapen kanssa⁹. Lavoisierin mukaan aineiden reagoiminen hapen kanssa voi tapahtua atmosfäärissä ilman nesteen vaikutusta tai nesteissä, jolloin reaktiot tapahtuivat hapoissa ja niistä tärkein oli typpi-happo. Typpihapon merkittävä ominaisuus oli Lavoisierin mukaan sen kyky luovuttaa voimakkaasti happea, ja useimmat muut hapot kykenivät liuottamaan metalleja vain silloin, kun ne oli ensin ”hapetettu” [169]. Happojen kyky liuottaa metalleja riippui metallista ja hapen väkevyydestä. Nykykäsitoksen mukaisilla epäjaloilla metalleilla oli voimakkaampi taipumus ottaa haposta happea, ja väkevästä haposta happea saatiin enemmän. Lavoisierin mukaan reaktio eteni niin, että metalli hajotti ensin osan haposta, sai happea ja liukeni sitten happoon. Lavoisierin mukaan lähes kaikki alkuaineet kykenevät ottamaan typpihaposta hapen ja liukenemaan, poikkeuksia olivat kulta, hopea ja platina. Yksikään metalli ei kuitenkaan ollut niin voimakas, että olisi esimerkiksi kyennyt irrottamaan rikkihaposta kaiken hapen niin,

⁹ R. Kerrin käännös englanniksi vuodelta 1790 saatavissa
http://ebooks.adelaide.edu.au/l/lavoisier/antoine_laurent/elements/complete.html

että jäljelle jäisi vain rikki [169]. Lavoisier tarkasteli hapen reagoimista muiden aineiden kanssa, mutta hän ei varsinaisesti käsitellyt hapen vaikutusta metallisten rakenteiden tuhoutumiseen. Korroosio tai ruostuminen mainitaan *Traité Élémentaire de Chimie* toisessa osassa liittyen siihen, että herkkiä mittalaitteita on suojattava laboratorion syövyttäviltä aineilta.

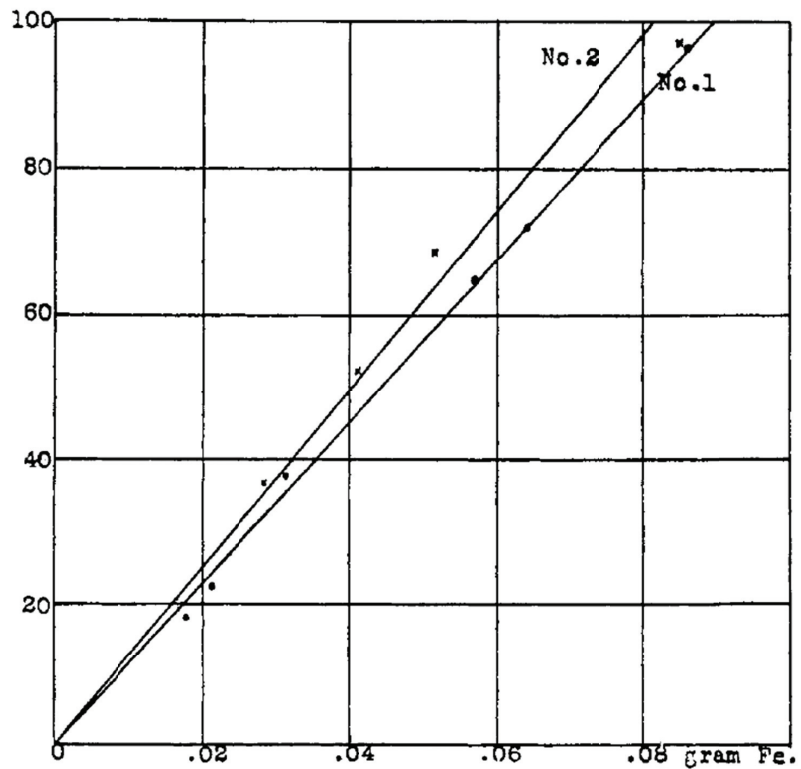
Lavoisier esitti käsityksensä, että korroosio johtuu vain ja ainoastaan hapestasta, ja tämä käsitys jäi korroosioteoriana valta-asemaan 120 vuoden ajaksi [4]. Jo antiikin ajoista oli tiedetty raudan ruostuvan veden ja hapen vaikutuksesta. Tutkimusta korroosion syiden selvittämiseksi tehtiin 1800-luvun alkupuolella kuitenkin melko satunnaisesti. Vuonna 1821 Hall osoitti, että ruostuminen edellyttää sekä hapen että veden läsnäoloa. Hallin mukaan vesi on vain väliaine, jonka kautta happi voi vaikuttaa rautaan [4,170]. Adie tutki 1840-luvulla erilaisten metalliyhdistelmien aikaansaamia jännitteitä ja havaitsi, että myös happipitoisuuden erot saivat aikaan jännitteen samasta metallista valmistettujen näytteiden välille [171]. Myöhemmin nimenomaan katodilla vallitsevan suuremman happipitoisuuden todettiin nostavan kennon jännitettä [172,173].

Lavoisierin happikorroosiot teoria selitti hyvin useita havaittuja korroosioilmiöitä, mutta ei suinkaan kaikkia. Lisäksi korroosiota ei tapahtunut aina, vaikka happea oli varmasti läsnä. Noin vuonna 1800 oli jo havaittu, että puhdas rauta ei syövy kuivassa ilmassa eikä hapettomassa vedessä [4]. Mallet totesi raportissaan 1838, että puhtaassa hapettomassa vedessä rauta ei syövy [55]. Samanlaisia tuloksia esittivät Mallet'n mukaan eräät muutkin tutkijat, ja rautaa voitiin pitää puhtaassa hapettomassa vedessä puolikin vuotta ilman merkittävää muutosta.

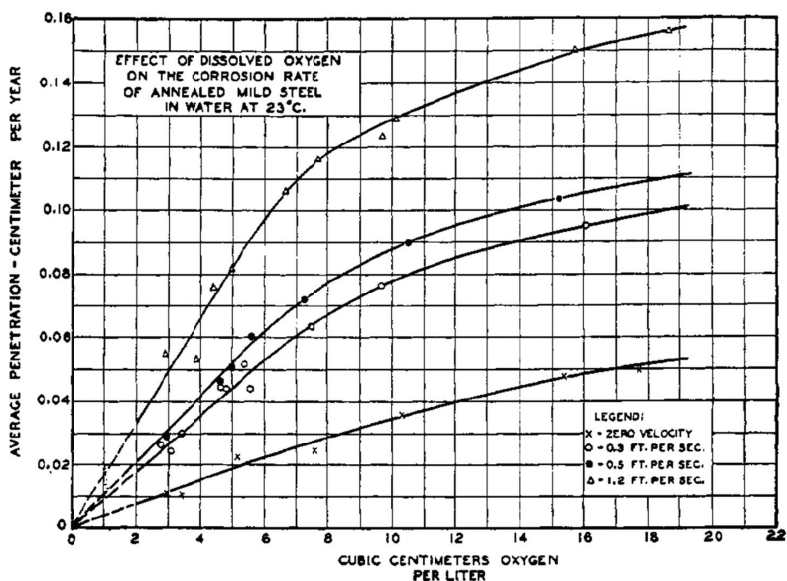
Hapen merkitys tuli uudelleen esille 1900-luvun alussa [164]. Useat tutkijat osoittivat eri yhteyksissä happipitoisuuden ja korroosionopeuden välisen yhteyden, mutta yleistä hyväksyntää nämä tutkimukset eivät vielä saaneet. Hapen aiheuttaman korroosion mekanismina saatettiin vielä pitää Lavoisierin ajatusta, jossa happi on hapon tuottaja, joten hapen aiheuttama korroosio on samaa kuin happojen aiheuttama korroosio [37]. Varsinkin hiilihapon aiheuttaman korroosion kannattajat katsoivat hiilidioksidin tärkeämmäksi kuin hapen. Andés totesi kirjassaan vuonna 1900, että raudan korroosion aiheuttavat vesi ja happi yhdessä. Jos jompikumpi saadaan poistettua, korroosiota ei tapahdu. Andés mainitsee keinoina esimerkiksi veden keittämisen ja kalsiumkloridin käytön suljettujen tilojen kuivaamiseen [50]. Tilden osoitti 1908, että raudan ruostumiseen tarvitaan vain vettä ja happea. Hiilidioksidia ei tarvita, mutta läsnä ollessaan se kiihdyttää korroosiota [174]. Lambertin kokeissa 1912 rauta syöpyi, vaikka käytettiin mahdollisimman hyvin puhdistettua vettä ja happea. Lambert tarkasteli korroosiotilannetta sähkökemiallisen teorian kannalta ja esitti, että happi

kasvattaa joko raudan pinnalla olevien eri alueiden välistä potentiaalieroaa tai pienentää korroosiosysteemin vastusta eli kasvattaa reaktionopeuksia [175]. Whitman ja Russell osoittivat vuonna 1925, että happipitoisuus kasvattaa metallien korroosionopeutta myös hapoissa. Hapen merkitys on suurempi pelkistävässä hapoissa (laimea H_2SO_4 , HCl , CH_3COOH) kuin hapettavissa hapoissa (HNO_3), joissa on jo jokin hapetin [176].

Hapen suoran vaikutuksen raudan korroosioon osoittivat Walker *et al.* vuonna 1907, kuva 21. Walker *et al.* muuttivat kaasuseoksen hapen ja typen suhdetta ja osoittivat, että happi toimii elektrolyyttiseen korroosiotieteen mukaisesti katodisen reaktion depolarisoijana [177]. Noin 25 vuotta myöhemmin Cox ja Roetheli tekivät kokeita, joissa happipitoisuuden kasvattaminen lisäsi korroosionopeutta tiettyyn pitoisuuteen saakka, mutta sitten korroosionopeus tasoittui, kuva 22. Virtausnopeuden kasvattaminen lisäsi myös korroosionopeutta. Korroosionopeuden muutokset johtuivat siitä, että pienellä happipitoisuudella ja virtausnopeudella muodostui ferroyhdisteitä kuten magnetiittia, jotka eivät suojaa, kun taas korkeilla happipitoisuuksilla ja virtausnopeuksilla muodostui suojaavia ferriyhdisteitä [178].



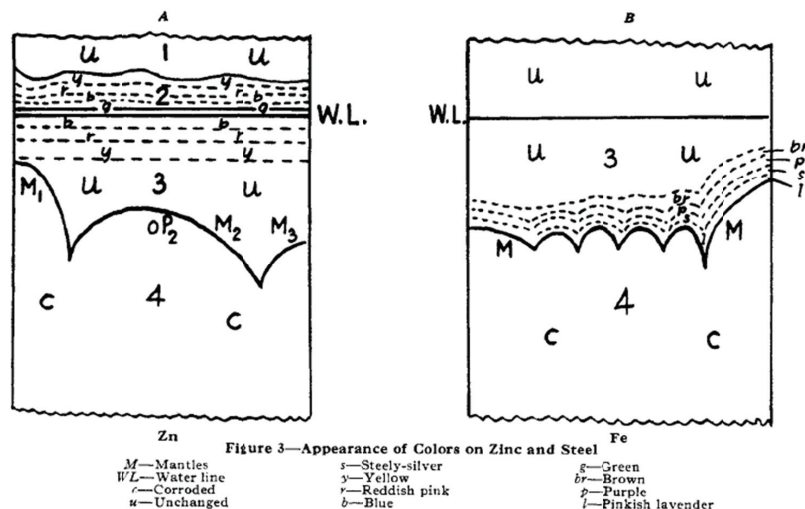
Kuva 21. Happipitoisuuden vaikutus raudan korroosioon. Kuva liittyy Walker *et al.* artikkeliin [177], mutta se on julkaistu vasta korjauksena lehdessä J. Amer. Chem. Soc. 30(1908), s. 473.



Kuva 22. Liuenneen hapen pitoisuuden ja virtauksen vaikutus teräksen korroosionopeuteen vedessä [178].

Lee mittasi vuonna 1932 hapen paineen vaikutuksen raudan korroosioon kaliumkloridiliuoksessa. Hapen paine oli 1-25 atm. Mitä suurempi oli hapen paine, sitä suurempi oli myös korroosionopeus. Hapen paineella 20-25 atm korroosionopeus alkoi tasoittua vakioarvoon [179]. Suljetuissa järjestelmissä, kuten esimerkiksi höyrykattiloissa, hapen paine kasvoi lämpötilan mukana, ja korroosiokin voimistui [44].

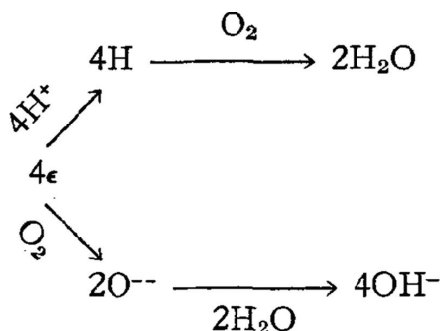
Happipitoisuuden vaihtelu vaikuttaa korroosiokennon voimakkuuteen. Jos hapen pitoisuus pinnalla vaihtelee, alueet, joille hapen kulkeutuminen on vähäisempää, muodostuvat yleensä anodisiksi. Aston osoitti 1916, että määrän ruostekerroksen alla rauta liukenee voimakkaammin, koska se muodostuu hapen kulkeutumisen estyessä korroosiokennon anodiksi. Kuivan ruostekerroksen alla oleva alue on katodinen [180]. U.R. Evans tutki paljon hapen pitoisuuserojen aikaansaamaa korroosiota, esimerkiksi [181]. Happipitoisuuden erot vaikuttivat esimerkiksi osittaisessa upotusrasituksessa olevilla suurehkoilla näytteillä, tasaisella pinnalla olevan pisaran kohdalla tapahtuvassa korroosiossa, saostumien alla tapahtuvassa korroosiossa sekä erilaisissa rako-olosuhteissa. Evans käytti ilmiöstä nimitystä "differential aeration currents". Evansin mukaan osan pinnasta ollessa hapelta suojassa korroosion kokonaismäärä ei juuri muutu, mutta korroosio keskittyy alueille, jonne happea ei kulkeudu. Kuvassa 23 on esimerkkejä Evansin tutkimuksista, joissa osittain upotetut sinkki- ja teräslevyt ovat syöpyneet vain alaosastaan.



Kuva 23. Osittain 0,1 N NaCl-liuokseen upotettujen sinkki- ja teräslevyjen korroosiota on tapahtunut vain näytteiden alaosassa (merkitty c), jossa happipitoisuus on ollut pienempi kuin lähempänä pintaa. Katodiset alueet (merkitty u) ovat värjäytyneet reaktiotuotekerroksista mutta eivät syöpyneet [181].

Hapen merkityksestä passivoitumiselle ei vielä 1930-luvulla kyetty muodostamaan yksimielistä käsitystä. Passivoitumisesta hyväksyttiin jo, että sen saa aikaan oksidikerros, joka muodostuu hapettavissa olosuhteissa. Periaatteellista erimielisyyttä oli siitä, kuinka happi korroosiota aiheuttavana tekijänä voi passivoida raudan. Esimerkiksi Lee selitti havaitsemansa teräksen korroosionopeuden tasoittumisen korkealla hapen paineella hapen diffuusio- ja adsorptionopeuksilla. Lee ei hyväksynyt Evans *et al.* ehdottamaa ajatusta hapen aikaansaamasta passivoitumisesta, vaikka hän totesi korkeimmilla happipaineilla muodostuneen reaktiotuotekerroksen olleen kova ja tiivis [179,182,183]. Samanlaisissa kokeissa havaittiin toisaalla, että teräksen korroosionopeus pieneni, kun happipitoisuus oli riittävän suuri eikä liuoksessa ollut klorideja [184]. Ruostumattomalla teräksellä ilmiö oli vielä selvempi. Suurempi happipitoisuus kiihdytti korroosiota, jos suojaavia reaktiotuotekerroksia ei muodostunut. Jos reaktiotuotekerrosten muodostuminen oli mahdollista, happi edesauttoi passivoitumista.

Vuonna 1933 Hoar osoitti, että hapen pelkistyminen metallin tai hapettuneen metallin pinnalla on yleensä hidas reaktio, mikä selitti sen, että hapen aiheuttama korrosio on usein myös hidasta [185]. Hoar esitti vaihtoehtoisia mekanismeja hapen pelkistymiselle ja sen aiheuttamille korroosioreaktioille. Kuvassa 24 esitetyt mekanismit vastaavat nykyisissä oppikirjoissa esitettyjä hapen pelkistymisen reaktioita happamissa ja emäksisissä liuoksissa, yhtälöt (8) ja (9).



Kuva 24. Hapen pelkistymisreaktion mahdollisia mekanismeja Hoarin mukaan [186].

Käytännön korroosiotapauksissa happi on usein korroosion aiheuttaja. Useimmissa luonnollisissa ympäristöissä korroosion aiheuttaa veteen liuennut happi. Hapen pelkistyminen yhtälön (9) mukaan toimii korroosiotta ylläpitävänä katodisena reaktiona luonnonvesissä ja ilmastorasituksessa ja hapen pelkistymisreaktion nopeus on usein korroosionopeuden määräävä tekijä [187]. Bengough ja Stuart pitivät vielä 1920-luvulla hapen aiheuttaman korroosion mahdollisena selityksenä kemiallista reaktiota. Korroosio olisi edennyt esimerkiksi reaktioyhtälön (10) mukaan



Reaktio (10) ei kuitenkaan selittänyt esimerkiksi paikallisen korroosion pisteitä tai kuoppia eikä pelkistävissä hapoissa tapahtuvaa vedynkehityksen aikaansaamaa korroosiota [44].

Happi saa yleensä aikaan metallin hapettumista, kuten Lavoisier esitti. Hapettumista tapahtuu jossakin määrin kaikissa kuivissa ympäristöissä, joissa metallin pinnalla ei ole kosteutta. Lavoisierin happikorroosio-teoria oli lähinnä suoran hapettumisen teoria, vaikka reaktiot saattoivatkin tapahtua liuoksessa. Tämä aiheutti myöhemmin väärinymmärryksiä, koska hapella oli erilaisia vaikutuksia korroosioon. Korkeissa lämpötiloissa metallit hapettuvat reagoimalla suoraan hapen kanssa, mutta liuoksissa reaktiot ovat sähkökemiallisia [44]. Lavoisier ei sähkökemiallisten reaktioiden tutkimuksen alkaessa ollut enää selventämässä omia tutkimuksiaan, koska hänet teloitettiin Ranskan vallankumouksen aikana vuonna 1794.

Hapen aiheuttaman korroosion puolesta ja sitä vastaan esitettiin tutkimuksia ja tuloksia yli 150 vuoden ajan, kunnes hapen vaikutus saatiin sovitettua sähkökemialliseen korroosio teoriaan. Aluksi esitettiin, että happi yksinään aiheuttaa korroosion, koska se kykenee hapettamaan metalleja. 1870-luvulta alkaen esitettiin, että pelkkä happi ei kykene saamaan aikaan korroosiota. Tätä näkökantaa toivat esille voimakkaasti hiilidioksidin ja hiilihapon aikaansaamaa korroosiota puolustaneet henkilöt. 1900-luvun alussa osoitettiin taas, että happipitoisuudella on joissakin tapauksissa suora vaikutus korroosionopeuteen. 1920- ja 1930-luvuilla osoitettiin edelleen, että pelkästään happipitoisuuden eroilla voidaan vaikuttaa korroosioon. Lopuksi osoitettiin myös, kuinka happipitoisuus vaikuttaa metallien passivoitumiseen.

4.3 Happojen aiheuttama korroosio

Happojen aiheuttamalla korroosiolla tarkoitetaan joko yleisesti happamissa olosuhteissa tapahtuvaa metallin liukenemista vetyä kehittäen tai erityisesti hiilihapon aiheuttamaa raudan korroosio teoriaa, joka muotoutui 1870- ja 1880-luvuilla. Ensimmäinen julkaisu happojen aiheuttamasta vetyä kehittävästä korroosiosta saattaa olla W. H. Wollastonilta vuodelta 1801 [119], ja siinä korroosio olisi tulkittu sähkökemialliseksi ilmiöksi [2]. Happojen aiheuttamasta korroosiosta oletettiin pitkään, että se on mahdollista vain, jos korroosioympäristössä on vapaata happoa ja siinä voi kehittyä vetyä. Tämä ajatus perustui havaintoon, että emäksisissä liuoksissa rauta ei ruostunut [4]. Raudan ilmastolliseen korroosioonkin uskottiin tarvittavan hapetta, vettä, mikä tahansa laimeakin epäorgaaninen tai orgaaninen happo sekä mahdollisesti liuenneita suoloja, joista kloridit ja ammoniumyhdisteet olivat tärkeimpiä [50].

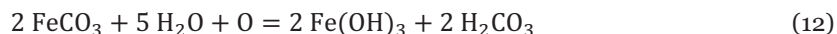
Lavoisier oli tulkinnut metallien korroosion hapoissa tapahtuvan niin, että metalli otti haposta hapen ja liukeni. Nykykäsityksen mukaisten pelkistävienkin happojen (esimerkiksi HCl) reaktiomekanismi olisi hänen mukaansa ollut hapen luovuttaminen metallille, jota seurasi metallin liukeneminen, eikä suinkaan vedynkehitys. Lavoisierin mukaan happoja tunnettiin 1790-luvulla yli kolmekymmentä. Kemiallisten reaktioiden kannalta merkittävin oli typpihappo, joka kykeni luovuttamaan helposti hapetta. Kaikki Lavoisierin happoina pitämät aineet eivät olleet edes happoja, esimerkiksi ”oxygenated muriatic acid” tai ”oxymuriatic acid” ei ollut hapen ja suolahapon yhdiste vaan kloorikaasu. [169]

Happojen aiheuttama metallien korroosio on ollut tiedossa jo antiikin ajoista. Ensimmäiset ajatukset happojen aiheuttaman korroosion taustoista ilmestyivät 1832, kun Payen havaitsi, että sekä väkevät että laimeat hapot

voivat syövyttää rautaa, mutta rauta kestää emäksisiä liuoksia syöpymättä. Vuonna 1866 julkaistiin tutkimustulos, jossa esitettiin, että rasvaa sisältävä kattilavesi aiheuttaa raudan korroosiota. Tähän havaittiin syyksi se, että rasva muuttui rasvahapoiksi, jotka aiheuttivat korroosion. Vuonna 1871 esitettiin, että turvesoista peräisin oleva vesi on erityisen syövyttävää raudalle, koska vesi sisältää hapanta humusta. Vuonna 1883 esitettiin, että rikkihappoisten polttoaineiden käyttö saa aikaan rikkihappoja, jotka syövyttävät voimakkaasti rautaa. 1860-1880-luvuilla varmistuttiin siis happojen aiheuttamasta, vetyä kehittävästä korroosiosta. Happojen aiheuttama korroosio oli vahvasti esillä korroosioilmiöiden selittäjänä 1880-luvulta 1900-luvun ensimmäiselle vuosikymmenelle, ja se kilpaili hapen aiheuttaman korroosion teorian kanssa. [4]

Happojen aiheuttaman korroosion teoriaa ryhdyttiin 1800-luvun lopulla tarkastelemaan erityisesti siltä kannalta, että raudan ruostumista voi tapahtua vain, jos hiilihappoa oli läsnä. Hiilihappoa taas löytyi jossain muodossa kaikista luonnon korroosioympäristöistä. Esimerkiksi Newman esitti vuonna 1896, että kaupunki-ilmastossa hiilidioksidia oli enemmän kuin maaseudulla, mikä riitti selittämään kaupunki-ilmaston voimakkaamman syövyttävyyden [37]. Hiilihapon aiheuttaman korroosion teoria perustui F. Crace Calvertin 1871 julkaisemiin tuloksiin, joissa kuivassa hapessa tai hiilihapossa (ilmeisesti hiilidioksidissa) rauta ei ruostunut, kosteassa hapessa tapahtui vähäistä hapettumista, kosteassa hiilihapossa karbonaatin muodostumista ja kosteassa hapen ja hiilihapon yhdistelmässä voimakasta korroosiota. Sama ilmiö havaittiin, kun rauta oli puoliksi upotettuna puh- taaseen veteen. Emäksen lisäys veteen esti korroosion, ja tämän uskottiin johtuvan hapen neutraloitumisesta [188].

Hiilihapon aikaansaama korroosio edellyttää vettä, happoa ja happea, ja se tapahtuu syklisenä toistuvana prosessina. Hiilihapon aiheuttama raudan korroosio tapahtuu teorian mukaan seuraavasti [58]: Laimeakin happo saa raudan liukenemaan vetyä kehittäen (11), rauta sitoutuu hapen suolaksi, josta se hapen vaikutuksesta muuttuu hydroksidiksi vapauttaen hapen syövyttämään lisää rautaa (12)



J.N. Friend puolusti voimakkaasti hiilidioksidin ja happojen aiheuttamaa korroosiota vuonna 1911 julkaistussa kirjassaan [27], vaikka muutamaa vuotta aikaisemmin esimerkiksi Dunstan, Jowett ja Goulding (1905), Cushman (1907), Tilden (1908) sekä Heyn ja Bauer (1908) olivat osoittaneet, että rauta ruostuu ilman hiilidioksidia, kun se vain on kosketuksissa

veden ja hapen kanssa [164]. Friend oli vahvasti sitä mieltä, että kaikki edellä mainitut tutkimukset olivat epäonnistuneita, koska niissä ei ollut onnistuttu riittävän hyvin poistamaan hiilidioksidia käytetyistä kaasuista. Omat vastaavanlaiset kokeensa erilaisilla ratkaisuilla, joissa pyrittiin poistamaan hiilidioksidi ja käyttämään sekä tavallisia että mahdollisimman puhtaita metalleja, Friend tulkitsi todistavan happokorroosion mekanismin riippumatta siitä, syöpykö näyte vai ei [27].

Hiilidioksidi vaikuttaa korroosioon, mutta se ei ole ehdoton edellytys korroosiolle. Whitney esitti 1903, että hiilihappo ei voi olla ratkaiseva tekijä, koska veden happamuuden pitäisi olla sama kuin ilman kanssa tasapainossa olevan hiilihappoliuoksen [189]. Dunstan *et al.* osoittivat 1905, että Crace Calvertin 30 vuotta aiemmin tehdyissä kokeissa ei ollut otettu huomioon veden kondensoitumista, joka oli ratkaiseva tekijä [190]. Emäkset kykenivät estämään raudan korroosiota, ja tämän esitettiin johtuvan emästen kyvystä adsorboida hiilidioksidi [190]. Toisaalta kaikissa tapauksissa väkevätkään emäsluokset eivät estäneet niiden yläpuolella ilmatilassa olevan raudan korroosiota [50].

Hiilidioksidin ja hiilihapon aiheuttaman korroosion teoria ainoana oikeana teoriana hylättiin, mutta yleisemmin happojen aiheuttamaa korroosiota ei. Happojen aiheuttaman korroosion mekanismina pidettiin 1920-1930-luvuilla yhtälöiden (13)-(15) mukaisia reaktioita, joissa raudan liuettessa muodostuu ensin atomaarista vetyä (13), jonka muodostama kerros metallin pinnalla voi polarisoida katodireaktiota ja hidastaa korroosiota. Katodi-reaktion depolarisaatio taas tapahtuu siten, että joko happi kuluttaa atomaarisen vedyn (14) tai vety muodostaa vetykaasua (15), ja korroosio voi jatkua [44,191,192]



Yhtälöiden (13)-(15) mekanismin mukaan emäksisissä olosuhteissa korroosio hidastuu, koska H^+ -ionien pitoisuus on pieni ja reaktio (13) etenee hitaammin. Vedynkehityksen aiheuttamaa korroosiota tämä ajatus ei täysin selittänyt. Emäksisissä olosuhteissa korroosio saattoi hidastua myös suojaavien reaktiotuotteiden passivoimassa metallin pinnan, kuten esimerkiksi raudalla tapahtuu. Esimerkiksi Shipley *et al.* mukaan hapettomissa olosuhteissa raudan korroosio hidastuu vetyionipitoisuuden laskiessa pH-arvoon 9,4 saakka, jossa muodostuu kaksiarvoista rautahydroksidia, joka pysäyttää korroosion [193]. Toisaalta taas joidenkin metallien korroosio voimistuu emäksisissä olosuhteissa verrattuna neutraaleihin olosuhteisiin, vaikka

vetyionien konsentraatio onkin pienempi. Esimerkiksi lyijy, sinkki, alumiini ja tina syöpyvät emäksisissä olosuhteissa, koska ne muodostavat liukoisia yhdisteitä [44].

Happojen aiheuttaman korroosion teoriassa katodisena reaktiona pidettiin yleisesti vedynkehitystä. Vedynkehitysreaktiota oli tutkittu paljon jo 1800-luvun lopulta alkaen, koska sen avulla pyrittiin selvittämään sähkökemiallisten reaktioiden tapahtumista. Korroosiotutkimuksen kannalta näistä tutkimuksista ei aina ollut apua, koska vedynkehitystä oli tutkittu jaloilla, reagoimattomilla metalleilla kuten platinalla. Vedynkehityksen tutkimuksista voitiin silti todeta, että koska vedynkehitys voi tapahtua eri mekanismeilla riippuen metallista, vetyionipitoisuudesta ja virrantiheydestä, korroosiotutkimuksessa on käytettävä ainoastaan kyseistä korroosioympäristöä vastaavia olosuhteita. Nykyisen käsityksen mukaan vedynkehitysreaktiossa muodostuu ensin adsorboituneita vetyatomeja protonin (16) tai veden (17) purkautuessa pelkistysreaktiossa, jonka jälkeen adsorboituneet vetyatomit rekombinoituvat (18), reagoivat protonin kanssa (19) tai reagoivat veden kanssa (20) vetykaasuksi [194]. Mekanismista riippumatta yhden vetykaasumolekyylin muodostumiseen tarvitaan kaksi elektronia.



Yhtälöiden (16)-(20) muodostamissa reaktiomekanismeissa hidas vaihe voi olla joko adsorboituneen vedyn muodostuminen tai vetykaasun muodostuminen. Vedynkehityksen mekanismeja ei ole määritetty kovinkaan monelle metallille. Vedynkehityksen mekanismi riippuu joillakin metalleilla liuoksen pH-arvosta, ja erilaiset korroosiotuotekerrokset muuttavat vedynkehitysreaktion eri vaiheiden nopeuksia [194].

Happojen aiheuttamassa korroosiossa anodisen liukenemisen ja katodisen vedynkehityksen jakautumisesta pinnalle esitettiin hyvin erilaisia mielipiteitä. Esimerkiksi Palmaer esitti, että vedynkehitystä tapahtuu vain metallin pinnan jaloimmilla paikoilla. Hoar ja Havenhand esittivät, että vedynkehitystä tapahtuu koko pinnalla, mutta jotkut paikat ovat muita aktiivisempia. Gatty ja Spooner taas esittivät, että koko pinta on adsorboituneen atomaarisen vedyn peittämä, ja metalli liukenee vain tässä kerroksessa olevien reikien kohdalla [186]. Käyttömetyallit ja metalliseokset ovat epähomogeenisia, joten esitetyistä vaihtoehtoista Palmaerin ehdottamat

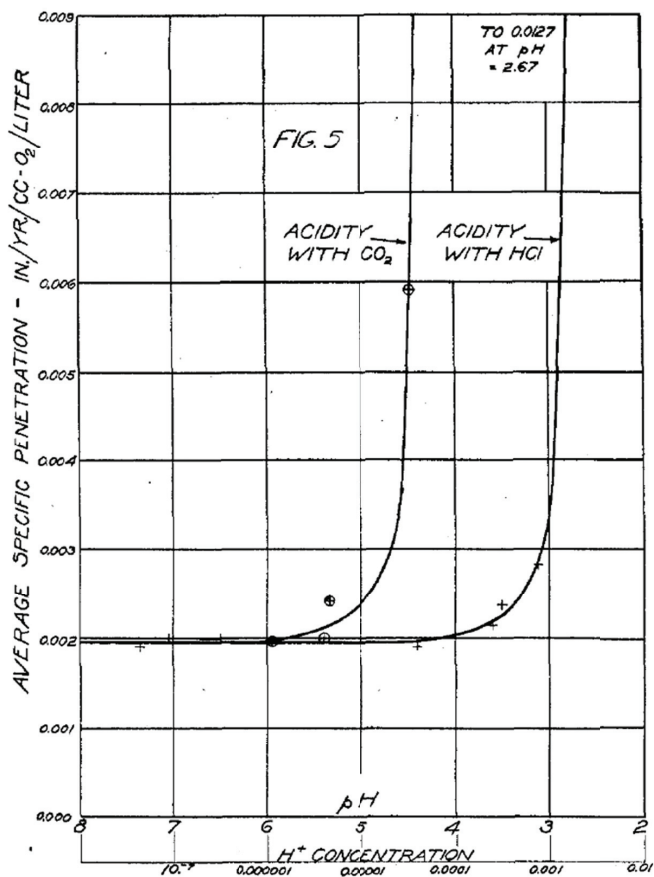
jaloimmat alueet toimivat pelkistävässä olosuhteissa korroosiota aiheuttavan vedynkehitysreaktion ylläpitäjinä.

Happojen aiheuttamaan korroosioon vaikuttavista tekijöistä ymmärrettiin jo 1920-luvulla hapettavien ja pelkistävien happojen ero sekä kuinka erilaiset happoon liuenneet hapettimet vaikuttavat hapon syövyttävyyteen. Hapettavalla hapolla voitiin siis tarkoittaa happoliuosta, johon oli liennut jotain hapetinta kuten esimerkiksi happea, eikä ainoastaan hapettavaa happoa kuten typpihappoa. Hapettavien ja pelkistävien happojen syövyttävyyden tiedettiin riippuvan metallin jalousasteesta ja metallin kyvystä passivoitua [165,176]. Epäjaloille metalleille liunneen hapen merkitys on suurempi laimeissa liuksissa, joissa vety-ionien konsentraatio on pieni. Jaloja metalleja kuten kuparia pelkistävät hapot eivät syövytä, koska vedynkehitystä ei tapahdu. Hapettavat hapot taas voivat syövyttää jaloja metalleja, koska niiden katodinen reaktio on jokin muu kuin vedynkehitys. Esimerkiksi typpihapossa mahdollisia katodireaktioita on ainakin kaksi: Vedynkehitys ja pelkistyminen typpioksiduulin NO_2 ja typpihapokkeen HNO_2 kautta typpioksidiksi NO . Typpihapon voimakas hapettavuus perustuu typpioksiduulin ja typpihapokkeen pelkistysreaktion korkeaan tasapainopotentiaaliin. Tästä syystä laimea typpihappo syövyttää rautaa vetyä kehittäen, kun taas väkevä happo saa raudan passivoitumaan [195].

Whitman *et al.* osoittivat, että pelkkä vapaan hapon määrä ei selitä happojen aiheuttamaa korroosiota. Veteen liennut hiilidioksidi sai aikaan voimakkaan korroosion korkeammalla pH-arvolla kuin suolahappo, vaikka hiilidioksidin dissosioituminen on paljon vähäisempää ja vetyionien konsentraatio on siis pienempi, kuva 25 [165]. Hiilidioksidin aiheuttaman korroosion katodireaktioksi on esitetty reaktiota (21), jota seuraa vedyn rekombinaatio vetykaasuksi [196].



Hiilidioksidilla havaittiin selkeä vaikutus korroosioon höyrykattiloiden lauhdelinjoissa jo 1920-luvulla. Liennut hiilidioksidi käynnistää voimakkaan korroosion korkeammalla pH-arvolla kuin pelkkää liennutta happea sisältävä vesi. Hiilidioksidi ja happi yhdessä saavat aikaan voimakkaamman korroosion kuin niiden pelkkä yhteenlaskettu vaikutus olisi. Hiilidioksidin aiheuttaman korroosion estämiseksi ehdotettiin jo 1940-luvulla fosfaattikemian käyttöä, ammoniakkia, amiineja ja morfoliinia. Inhibiittien käyttöä rajoitti usein teräksen ja kuparin käyttäminen samassa järjestelmässä. Vaikka teräs saatiinkin suojattua, inhibiitit syövyttivät kuparia. Kun kupari saostui liuoksesta teräksen päälle, myös teräs syöpyi sementaatioreaktion kautta. [40]



Kuva 25. Hiilidioksidien ja suolahapon vaikutus raudan korroosioon. Pelkkä vapaan hapon määrä eli vetyionikonsentraatio ei selittänyt korroosiota [165].

Hiilidioksidin aiheuttama korroosio öljynporauksessa havaittiin ensimmäiseksi Yhdysvalloissa 1940-luvulla. Korroosio aiheutui raakaöljyn sisältämästä hiilidioksidista, joka liukeni veteen muodostaen hiilihappoa. Hiilihapon katodisesta reaktiosta ei olla yhtä mieltä, mutta korroosion on todettu voimistuvan hiilidioksidin määrän kasvaessa, lämpötilan kasvaessa, happamuuden lisääntyessä ja virtausnopeuden kasvaessa. Kun hiilidioksidin määrä on pieni, korroosiota on estetty inhiboimalla amiineilla, amideilla, kvaternäärisillä ammoniumyhdisteillä, imidatsoliinilla ja fosfaattiesteillä. Koska raakaöljyn hiilidioksidipitoisuudet ovat hankalampien lähteiden myötä kasvaneet ja mukana on toisinaan myös orgaanisia happoja kuten etikkahappoa, inhibointi ei aina riitä. Nykyään seostamattoman teräksen sijaan käytetään tarvittaessa kromiseosteisia teräksiä tai ruostumattomia teräksiä. [197]

Raakaöljyn jalostuksessa esiintyy orgaanisten happojen aiheuttamia ongelmia. Nämä ongelmat ovat tulleet pääasiassa 1950-luvun jälkeen, koska raakaöljyn rikin ja nafteenihappojen pitoisuudet ovat kasvaneet. Rikki, rikkivety ja korroosiotuotteina muodostuneet metallisulfidit voivat jalostamon käynnistämisen tai alasajon aikana reagoida ilman ja kosteuden kanssa polytionihapoiksi. Polytionihapot voivat aiheuttaa ruostumattomien terästen raerajakorroosiota ja jännityskorroosiota. Nafteenihapoilla tarkoitetaan öljynjalostuksessa erilaisia raakaöljyn sisältämiä orgaanisia happoja, jotka aiheuttavat seostamattomien terästen ja ruostumattomien terästen korroosiota 180-380 °C lämpötiloissa ja suurella virtausnopeudella. Raakaöljyjen syövyttävyyttä arvioidaan sillä, montako milligrammaa KOH:a tarvitaan neutraloimaan gramma happoa. Nafteenihappojen korroosiomekanismista ei olla yhtä mieltä, mutta yleensä korroosiomekanismina pidetään vetyä kehittävää korroosiota joko voimakkaan virtauksen alueella tai alueilla, jonne nafteenihapot tiivistyvät. [198]

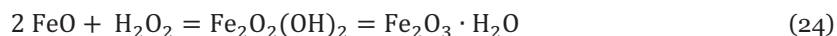
Öljynjalostus ei ole ainoa alue, jossa orgaaniset hapot aiheuttavat korroosio-ongelmia. Esimerkiksi puunjalostusteollisuudessa mäntyöljyä käsitellään rasva- ja hartsihappojen erottamiseksi, ja laitteiden korroosiota on tutkittu 1920-luvulta alkaen. 1930-luvulla laitteiden materiaaliksi vakiintuivat ruostumattomat teräkset. Kun prosessin lämpötilat ja öljyn happojen määrä kasvoivat, ruostumattomien terästen seosainepitoisuuttakin oli nostettava. 1930-luvun lopulla todettiin, että ferriittiset seokset tai austeniittinen CrNi18-8 eivät kestä. Ruostumattoman teräksen seostuksen oli oltava vähintään CrNi22-10, mutta 3 % molybdeeniseostuksella CrNi18-12 kesti yhtä hyvin kuin CrNi25-20 [199]. Tavallinen seos mäntyöljyn tislauksessa oli pitkään AISI 316L -teräs (CrNiMo17-12-2), jossa oli vähintään 2,75 % Mo. Vuosien mittaan varsinkin molybdeenipitoisuutta on nostettu, ja nykyään käytetään tarvittaessa teräslajeja, joissa on molybdeenia 6 %:a tai nikkelizeoksia, joissa molybdeenia voi olla yli 10 %:a.

Happojen aiheuttaman korroosion teoria on alkanut 1800-luvun alun havainnoista, joissa metallit syöpyivät hapoissa kehittäen vetyä niin voimakkaasti, että kaasukuplat voitiin havaita. 1800-luvun lopussa happojen aiheuttama korroosio alkoi painottua hiilidioksidin ja hiilihapon aikaansaamaan korroosioon. Hiilihapon yksinään aikaansaama korroosio hylättiin 1900-luvun alussa, vaikka hiilidioksidilla onkin merkittävä vaikutus joissakin kohteissa. Happojen aikaansaaman korroosion mekanismiksi muuttui sähkökemiallisten reaktioiden aikaansaama metallin liukeneminen. Katodisena reaktiona pidettiin aluksi ainoastaan vedynkehitystä, joka tapahtuisi sekä happamissa että pelkistävässä olosuhteissa. 1920-luvulla varmistuttiin siitä, että hapoilla voi olla muitakin katodisia reaktioita kuin vedynkehitys ja että vedynkehitystä tapahtuu neutraaleissa ja emäksisissä olosuhteissa.

Pourbaix tiivistä happojen aiheuttaman korroosion siten, että jos ympäristössä ei ole hapettavia aineita, korroosiota voi tapahtua vain, jos metallin potentiaali on vedynkehitysreaktion tasapainopotentiaalia matalampi [167]. Spellerin mukaan sähkökemiallinen teoria kykenee selittämään kaikki happojen aiheuttaman korroosion teoriaan liittyvät havainnot [44]. Happojen aiheuttama korroosio voitaneen tulkita siten, että kyseessä on sähkökemiallinen ilmiö, jossa jonkin määritelmän mukainen happo toimii katoisen reaktion lähtöaineena.

4.4 Vetyperoksiditeoria

1900-luvun alussa havaittiin, että useiden metallien korroosiossa muodostui vetyperoksidia. Tästä johdettiin ajatus, että vetyperoksidi toimii välivaiheena korroosioprosessissa [164]. Vetyperoksiditeorian toivat esille mm. Dunstan *et al.* happojen aiheuttaman korroosion ja sähkökemiallisen korroosion sijasta [190]. Vetyperoksiditeorian mukaan raudan reagoidessa hapen ja veden kanssa muodostuu rautaoksidia FeO ja vetyperoksidia H₂O₂ (22). Osa vetyperoksidista reagoi suoraan raudan kanssa tuottaen lisää FeO:ta (23). Kummallakin tavalla muodostunut FeO reagoi edelleen vetyperoksidin kanssa tuottaen ruostetta (24) [58].



Vetyperoksiditeoriaa puolustettiin sillä, että vetyperoksidia oli havaittu kuparin, elohopean, hopean, lyijyn, vismutin, tinan ja sinkin liueteissa, mutta kokeellisia todisteita vetyperoksidin muodostumisesta raudan liueteissa ei ollut. Vetyperoksiditeoriaa puolustettiin myös sillä, että emästen ja passivoivien kemikaalien, kuten kromihapon, tiedettiin tuhoavan vetyperoksidia, ja siksi ne suojaisivat korroosiolta [27,58]. Dunstan *et al.* totesivat, että metallit, joita vetyperoksidi syövyttää, syöpyvät myös ilmassa. Ne metallit, joihin vetyperoksidi ei vaikuta, eivät syövy ilmassakaan. Ensimmäiseen ryhmään kuuluivat rauta, sinkki, kadmium, lyijy, alumiini ja vismutti, ja toiseen kupari, platina, hopea, kulta, nikkeli ja antimoni [190].

Vetyperoksiditeoriaa vastaan Friend esitti useampia syitä [27]. Puhdas, neutraali ja laimea vetyperoksidiliuos ei syövytä rautaa, mutta rauta katalysoi vetyperoksidin hajoamisen. Vetyperoksidia tarvittaisiin kaksi kertaa enemmän ensimmäisessä reaktiovaiheessa oksidiksi kuin oksidin reagoimisessa ruosteeksi. Tästä syystä vetyperoksidia pitäisi olla havaittavissa. Kaikki vetyperoksidia tuhoavat aineet eivät toimi raudan inhibiittinä, kuten

esimerkiksi kaliumjodidi. Churchill lisäsi myöhemmin vetyperoksiditeoriaa vastaan käytettyjen syiden joukkoon sen, että jos vetyperoksidi on korroosioreaktioiden tuote, Le Chatelierin periaatteen mukaan vetyperoksidin lisäämisen pitäisi hidastaa korroosiota eikä nopeuttaa kuten usein havaittiin [200]. Churchillin tekemissä kokeissa vetyperoksidin lisääminen liuokseen nosti liuoksen hapetuspotentiaalia, kiihdytti katodista reaktiota ja siten kiihdytti myös korroosiota [200].

Spellerin mukaan vetyperoksidin esiintyminen korroosioilmiöissä oli sattumaa, eikä sen varaan voinut rakentaa korroosion teoriaa [44]. Churchill tutki vetyperoksidin esiintymistä ja pyrki selvittämään, miksi vetyperoksidia joskus esiintyy ja miten se voi vaikuttaa korroosioon. Churchill perusti tutkimusideansa valokuvauksessa 1900-luvun alussa havaittuun Russell-efektiin, jossa eri metallit ja orgaaniset yhdisteet saivat aikaan hopeabromidin reaktioita. Vetyperoksidia havaittiin enemmän epäjalojen metallien, kuten alumiinin, magnesiumin, sinkin ja kadmiumin, reagoidessa. Jalommat metallit katalysoivat vetyperoksidin hajoamista niin hyvin, että sitä ei löytynyt. Vetyperoksidia voi muodostua ilmastollisessa korroosiossa ja happamissa liuoksissa, joissa on runsaasti happea. Vetyperoksidi on tällöin vedynkehitysreaktion lopputuote, joka muodostuu, kun katodisessa reaktiossa muodostunut atomaarinen vety reagoi hapen kanssa muodostaa HO_2 -ionin, joka reagoi protonin kanssa [200]. Myös Hoar katsoi vetyperoksidin liittyvän katodiseen reaktioon, mutta hänen mukaansa vetyperoksidi olisi mahdollinen välivaihe hapenpelkistysreaktiossa [186].

4.5 Elektrolyyttinen korroosio teoria

Sähkökemiallisiin reaktioihin perustuvan korroosion teoria kehittyi pikkuhiljaa happi- ja happoteorioiden rinnalla. Sähkökemiallisten reaktioiden aiheuttaman korroosion teoriasta käytettiin nimitystä ”electrolytic corrosion”, koska sen taustalla ajateltiin olevan sähkökemiallisten reaktioiden lisäksi elektrolyyttien dissosioitumisen teoria. Sekaannuksen lisäämiseksi termillä ”electrolytic corrosion” tarkoitettiin myös hajavirtojen aiheuttamaa korroosiota varsinkin maaperässä. Maaperässä tapahtuvasta korroosioista käytettiin toisinaan nimitystä ”auto-electrolytic corrosion”, kun korroosiota eivät aiheuttaneet hajavirrat [44].

Elektrolyyttistä korroosio teoriaa käsiteltiin ensimmäisen kerran 1900-luvun alussa, esimerkiksi Whitney [189], Bancroft [201], Cushman [202], vaikka korroosioilmiöiden oli esitetty olevan sähkökemiallisia ilmiöitä jo 1800-luvun alussa. W.H. Wollaston esitti 1801, että metallin hapettuminen hapossa on sähkökemiallinen prosessi. Sinkki liukenee laimeassa hapossa, ja samalla kehittyi vetyä [119]. Ajatus korroosioista sähkökemiallisena

ilmiönä on julkaistu vuonna 1819 kirjassa, jonka kirjoittajan uskotaan olevan ranskalainen L.-J. Thénard [164]. Ajatusta sähkökemiallisten reaktioiden aikaansaamasta korroosiosta varmisti Humphry Davy 1824. Davy osoitti, että kun kaksi erilaista metallia on sähköisesti kytketty yhteen ja ne upotetaan veteen, toisen korroosio kiihtyy ja toinen saadaan suojattua [203-205]. Vuonna 1830 sveitsiläinen kemisti Auguste de la Rive tutki parasta mahdollista sinkkiä käytettäväksi paristoissa. Hän havaitsi rikkihapon liuottavan epäpuhdasta sinkkiä nopeammin kuin puhdasta metallia. De la Rive esitti, että hapot liuottavat epäpuhdasta sinkkiä nopeammin, koska sinkin ja sen epäpuhtauksien välillä on sähköinen vaikutus [164]. Faraday osoitti vuonna 1834 ja uudestaan vuonna 1840 sähkövirran ja kemiallisten reaktioiden riippuvuuden. Mallet kuvasi 1838 raudan korroosiota vedessä sähkökemiallisena mekanismina [55,181]. Näistä tiedoista huolimatta pääasiallinen käsitys korroosiosta oli Lavoisierin hapen aiheuttaman korroosion teoria aina 1880-luvulle saakka, jolloin rinnalle nousi happojen aiheuttama korroosio [4].

W.R. Whitney kirjoitti artikkelissaan ”The Corrosion of Iron” vuonna 1903, että raudan korroosio on sähkökemiallinen ilmiö, johon vaikuttavat metallin ja ympäristön potentiaaliero Nernstin yhtälön mukaan ja muodostuvan sähköisen piirin vastus. Whitney esitti, että rauta ruostuu, kun se on sähköisessä kosketuksessa jalomman metallin kanssa, mutta liuoksessa olevat vetyionit voivat toimia samalla tavoin kuin jalompi metalli. Whitneyyn mukaan ruostumisen syy on raudan ja vedyn välinen sähkökemiallinen vuorovaikutus, ja vetyionien määrän vähentäminen emästä lisäämällä hidastaa korroosiota, yhtälö (25).



Whitneyyn ajatukset sopivat yhteen happojen aiheuttaman korroosion teorian kanssa. Ruosteen muodostuminen taas on seurausta liuenneen raudan reaktioista hapen kanssa [189]. Whitneyyn artikkelissa oli jo hahmottumassa potentiaaliero ajavana voimana ja reaktiokinetiikka korroosionopeutta rajoittavana tekijänä. Artikkelissa todettiin, että korroosion aiheuttavia tekijöitä voi olla useita. Reaktiotuotteiden muodostuminen oli hahmoteltu artikkelissa nykytietämyksen mukaan.

Vuonna 1906 Bancroft toi esille, että korroosiossa tarvitaan aina anodinen ja katodinen reaktio. Reaktiot tulevat selvästi esille, kun ne tapahtuvat kaukana toisistaan, kuten esimerkiksi kahden eri metallin koskettaessa toisiaan. Kun anodi- ja katodialueet ovat lähellä toisiaan, kuten esimerkiksi metallin mikrorakenteessa, niin erillisiä reaktioita ei voida erottaa, ja korroosioilmiö näyttää kemialliselta reaktiolta. [201]

Whitney oli käsitellyt 1903 elektrolyyttistä korroosiota raudan liukenemisen ja vedynkehitysreaktion kannalta, jolloin korroosionopeuteen vaikuttaa vetyionipitoisuus. Jos vetyioneja on paljon, korroosio tapahtuu vetykaasua kehittäen, muuten vety vain liukenee liuokseen. Vedynkehityksen lisäksi muutkin reaktiot voivat saada aikaan raudan syöpymisen. Walker *et al.* osoittivat 1907–1908, että happi kykenee depolarisoimaan korroosiosysteemin katodialueet, eli siis ylläpitämään katodireaktiota [177,181]. Hapen depolarisoivana vaikutuksena pidettiin sen kykyä muuttaa katodisen reaktion välituotteena muodostunut atomaarinen vety vedeksi. Siten happi sai katodireaktion etenemään pidemmälle [191].

Vuonna 1910 A. Cushman ja H. Gardner kirjoittivat rautametallien korroosiosta ja korroosionestosta käsikirjan, joka perustui elektrolyyttiseen teoriaan. He käyttivät termejä ”autogeeninen elektrolyysi” ja ”autoelektrolyysi” kuvaamaan sitä, kuinka raudan ruostuessa tapahtuvat reaktiot ovat samanlaisia kuin virtalähteissä epäjalomman metallin liuetessa tapahtuvat reaktiot. Cushman ja Gardner toivat esille useita fyysikaalisen kemian ilmiöitä kuvatessaan miksi rauta ruostuu: Raudalla on ”osmoottinen paine” liueta kiinteästä tilasta liuokseen, liuoksessa liennut rauta on dissosioituneena suolana, rauta reagoi liuoksessa hydrolyysin kautta ja raudan reagoidessa ympäristönsä kanssa tapahtuu hapetus- ja pelkistysreaktioita. Todelliset materiaalit eivät koskaan ole homogeenisia, joten niiden pinnalla on aina poikkeamia, jotka saavat aikaan paikallisia korroosiopareja. Kuvassa 26 on esitetty Cushmanin 1910 kuvaama koe teräksellä, johon on työstetty sana ”RUST”, ja korroosioreaktiot ovat saaneet aikaan värierot ferroksoxyli-indikaattoria sisältävässä liuoksessa kirjainten ollessa anodisia. [58]

Cushman ja Gardner kuvasivat raudan korroosiota vedessä seuraavasti: Raudalla on tietty taipumus liueta, eli muuttua atomeista ioneiksi. Kun metalli liukenee positiivisiksi kationeiksi, sen on saatava jostakin positiivista varausta. Jos liuoksessa on positiivisia vetyioneja, eli liuos on hapanta, metalliatomit saavat varauksen vety-ioneilta, jotka sen jälkeen poistuvat liuoksesta kaasukuplina. Jos taas liuos on neutraali, metalli-ionit saavat tarvitsemansa positiivisen varauksen elektrodilta, joka jää nyt negatiivisesti varautuneeksi. Lähes neutraalissa liuoksessa molemmat ilmiöt tapahtuvat, mutta vedynkehitys on niin hidasta, ettei se näy. Vedynkehitysreaktiota pidettiin samanlaisena ilmiönä kuin jalomman metallin sementaatiota epäjalomman metallin pinnalle. Raudan liuetessa vetyionit ”saostuvat” (”plate out”) metallin pinnalle, josta ne poistuvat kaasuna. Systeemissä kulkee virtaa raudasta rautaionien mukana liuokseen ja liuoksesta vetyionien mukana rautaan. [58]

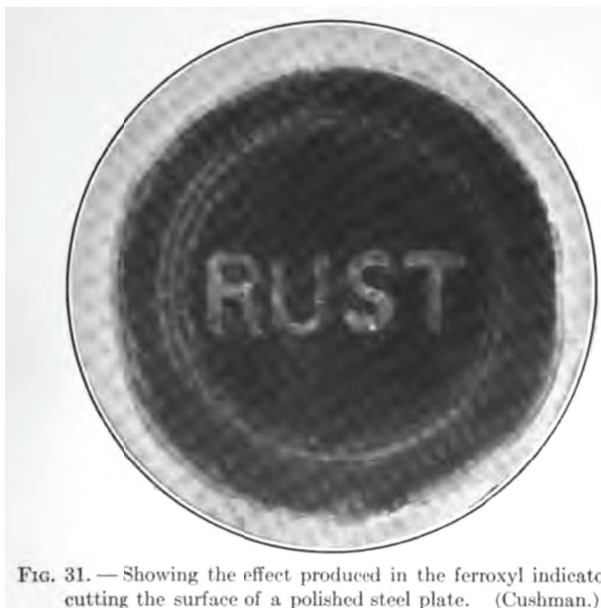


FIG. 31. — Showing the effect produced in the ferroxyl indicator by cutting the surface of a polished steel plate. (Cushman.)

Kuva 26. Mekaanisen muokkauksen aikaansaama anodialue, joka on saatu erottumaan liunneen raudan reagoidessa ferroksoyli-indikaattorin kanssa [58].

Elektrolyttisessä korroosiot teoriassa oli vielä yksi merkittävä poikkeus verrattuna nykyiseen korroosion sekapotentialiteoriaan. Vaikka reaktioiden esitettiin olevan sähkökemiallisia, metalli-ionien piti ensin siirtyä jollakin tavalla metallista liuokseen, ennen kuin ne saattoivat hapettua [58]. Metallin pinta on epähomogeeninen, ja joillakin kohdilla pintaa on voimakkaampi taipumus siirtää metalliatomeja liuokseen. Näitä alueita kuvattiin termeillä "electropositive" ja "points of maximum solution pressure". Ajatus oli hyvin samantapainen kuin Nernstin teoria sähkökemiallisesta tasapainosta liukoisuuspaineineen. Jos "elektropositiivisimmat" kohdat ovat sähköisessä kontaktissa alueisiin, joilla on heikompi taipumus siirtää atomeja liuokseen, korroosiota tapahtuu. Sähköisen kontaktin voi muodostaa pinta-kerros, liuos tai kosteusfilmi, ja mitä parempi on kerroksen johtokyky, sitä nopeammin metallia siirtyy liuokseen. Cushman ja Gardner luettelivat useita tekijöitä, jotka saattoivat johtaa erityisesti teräksen pinnalla "elektropositiivisiin" ja "elektronegatiivisiin" alueisiin ja siten korroosioon [58]:

1. Teräksen epähomogeenisuus, jopa verrattuna vanhaan takorautaan, lisää korroosioherkkyyttä. Epähomogeenisuus johtuu teräksen nopeasta valmistus- ja muokausprosessista.
2. Teräksen epäpuhtauspitoisuuden kasvu lisää korroosioherkkyyttä.
3. Väärä lämpökäsittely, liian pitkä peittäusaika ja muut valmistuksen virheet lisäävät korroosioherkkyyttä. Väärällä valmistustekniikalla

saadaan hiili tai vety esiintymään alkuaineena teräksessä, ja nämä kiihdyttävät korroosiota. Karkaisun jälkeinen päästö lämpötila-alueella 300-400 °C saa aikaan suurimman korroosion.

4. Teräksen hiilipitoisuus ja sen aikaansaama mikrorakenne, jossa ferriitti syöpyy herkemmin kuin sementtiitti. Liitokset teräslajien välillä, kun niissä on eri hiilipitoisuus.
5. Teräksen seosaineista ja epäpuhtauksista mangaani sitoo rikin mangaanisulfidiksi, joka on terästä ”elektronegatiivisempi”. Epätasaisesti jakautuneena mangaanisulfidi kiihdyttää korroosiota. Fosforin esitetiin parantavan korroosionkestävyyttä, erityisesti oli huomattu, että mekaanisesti paremmat, vähän fosforia sisältävät teräkset, syöpyivät herkemmin kuin huonommat lajit. Rikki muodostaa mangaanin kanssa erkaumia ja voi huonontaa korroosionkestävyyttä, jos erkaumat ovat suuria. Piin vaikutuksesta esitettiin vastakkaisia tuloksia. Pii saattoi pieninä pitoisuuksina joko parantaa tai huonontaa korroosionkestävyyttä.
6. Muokkaus ja mekaaninen rasitus muuttavat pinnan jännitystilaa. Pinnan jännitystilasta oli ristiriitaisia tietoja. Pieni jännitys tekisi pinnasta ”elektronegatiivisemmän” ja vähemmän syöpyvän, kun taas elastisen rajan ylittäminen tekisi metallin pinnasta ”elektropositiivisen”. Kylmämuokkausasteen lisääminen kasvatti korroosioherkkyyttä. Pinnan naarmut ja kolhut syöpyvät herkemmin kuin vaurioitumaton pinta.

Elektrolyyttisen korroositeorian heikkous oli se, että kokeellisesti ei kyetty vastaamaan puolesta eikä vastaan oletukseen, että täysin puhdas metalli ei liukene täysin puhtaaseen veteen. Elektrolyyttistä korroositeoriaa vastustivat muun muassa Friend [27,206] ja Moody [207] sillä perusteella, että liuoksessa tarvitaan aina jokin aine tekemään siitä elektrolyytin. Elektrolyyttisen korroositeorian tutkimuksessa ajaututtiin myös hieman sivuun, koska paljon työtä tehtiin suolojen dissosioitumisen ja liuoksen ominaisuuksien kanssa sen sijaan, että olisi keskitytty syöpyvään metalliin. Vaikka elektrolyyttisen korroositeorian tutkimuksissa käsiteltiinkin hapetumis- ja pelkistysreaktioita, niiden tiukkaa kytkentää toisiinsa ei vielä havaittu.

4.6 Kolloiditeoria

Kolloiditeoria oli lyhyen aikaa ehdolla ollut selitys raudan ja teräksen korroosiolle. Teorian esitti J.N. Friend vuonna 1921. Friend ehdotti uutta teoriaa, koska elektrolyyttinen teoria tai happojen aiheuttaman korroosion

teoria eivät kyenneet selittämään kaikkia korroosiotilanteita. Kolloiditeorian lähtökohta oli, että raudan korroosion täytyy tapahtua eri mekanismeilla neutraalissa ja happamassa liuoksessa, koska neutraalissa happipitoisessa liuoksessa rauta voi passivoitua, kun virtausnopeus kasvaa. Happoliuoksessa passivoitumista ei tapahdu. Uusi ajatus oli, että nopeasti virtaava vesi vie mukanaan jonkin metallista muodostuvan aineen, joka katalysoi korroosiota. Friend esitti, että tämä aine olisi jonkinlainen raudan hydroksidi. [206]

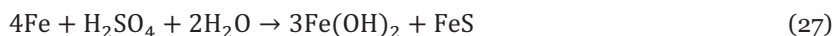
Kolloiditeorian korroosiomekanismin mukaan rauta liukenee ensin ionina liuokseen ja muodostaa siellä ferroraudan kolloidisen suspension. Ympäristön happi hapettaa kolloidissa olevan raudan kolmiarvoiseksi, joka pelkistyyssään katalysoi metallisen raudan liukenemista. Pelkistynyt kolmiarvoinen hydroksidi hapettuu uudelleen ilman hapen vaikutuksesta. Ruostetta muodostuu, kun kolloidinen rautahydroksidi saostuu kiinteäksi. Friendin mukaan muut liuenneet suolat vaikuttivat saostamalla pois korroosiota katalysoivaa kolloidista rautaa, ja tässä kromaatit ja dikromaatit olivat tehokkaita ja kloridit huonoja. Emästen korroosiolta suojaava vaikutus perustui teorian mukaan myös katalyyttisen rautakolloidin poistamiseen samoin kuin tiettyjen ympäristöjen ja voimakkaan virtauksen kyky passivoida rautaa. [206]

Kolloiditeoria ei saanut suurta kannatusta. Kolloiditeoriaa ei esimerkiksi voitu soveltaa metalleille, joilla ei ole useampia hapetusasteita. Evans totesi 1925, että jos Astonin vuoden 1916 esitys ruostekerrosten vaikutuksesta hapen kulkeutumiseen olisi ollut paremmin tunnettu, kolloiditeoriaa ei olisi tarvinnut kehittää [180,181]. Metallien pinnalle saostuvien reaktiotuotteiden sähkökemiallisia reaktioita pidettiin kuitenkin mahdollisina korroosioon vaikuttavina tekijöinä. Esimerkiksi raudan upotusrasituksessa ruostekerroksen alle hapettomissa olosuhteissa muodostuva magnetiitti saattaa toimia katodina raudan hapettuessa [164].

4.7 Biologinen teoria

Ajatus raudan korroosiosta biologisen toiminnan seurauksena on tuotu esille Friendin mukaan jo 1900-luvun alussa [27]. Ensimmäinen dokumentoitu mikrobiologisen korroosion tapaus on mahdollisesti ollut kaapeleiden lyijyvuorausten syöpyminen 1891 ja seuraava raudan korroosio aerobisissa olosuhteissa 1910, jossa bakteeritoiminta oli osallisena [208,209]. Biologisen toiminnan mahdollisuutta perusteltiin jo tunnetuilla organismeilla, joiden aineenvaihdunta perustui raudan hapettamiseen. Rautaa tuhoavia organismeja ei kuitenkaan tunnistettu, ja korroosiota tapahtui myös olosuhteissa, joissa ei ollut bakteereja. Biologinen korroositeoria jäi vaille lähempää tarkastelua pariaksi vuosikymmeneksi.

Ilmeisesti ensimmäinen tutkittu tapaus mikrobien pääasiassa aiheuttamasta korroosiosta liittyy teräksen korroosioon maaperässä. 1920- ja 1930-luvulla hollantilainen C.A.H. von Wolzogen Kühn havaitsi tutkiessaan teräksisten putkilinjojen voimakasta korroosiota, että anaerobiset sulfaatteja pelkistävät bakteerit voivat aiheuttaa korroosion. Bakteerien aiheuttaman korroosion esitettiin tapahtuvan sähkökemiallisella mekanismilla. Korroosiomekanismi perustui katodisen reaktion depolarisoitumiseen, eli katodisen reaktion nopeus kasvoi, kun rikkiä pelkistävät bakteerit kuluttivat katodisessa reaktiossa muodostunutta vetyä yhtälön (26) mukaan. Kokonaisreaktioksi muodostui (27) [40].



Mikrobiologisen korroosion teorian sähkökemiallisilla ilmiöillä oli selviä yhtymäkohtia happojen aiheuttaman korroosioon teoriaan katodisen reaktion depolarisoitumisen kautta. von Wolzogen Kühn ja van der Vlugtin kuvaama sähkökemiallinen mekanismi nimettiin ”cathodic depolarisation theoryksi” tai mikrobiologisen korroosion klassiseksi teoriaksi. Mikrobiologisen korroosion selvittäminen jäi 1960-1970-luvuille saakka siihen, että pyrittiin joko vahvistamaan tai kumoamaan klassinen teoria [209]. Sulfaatteja pelkistävien bakteerien vedyn depolarisoitumismekanismi ei tarkempien tutkimusten jälkeen vaikuttanut oikealta, koska neutraaleissa hapettomissa olosuhteissa ei ole paljoakaan vetyioneja, esitetty entsyymimekanismi vedyn pelkistymiselle ei tapahdu ja reaktiotuotteena muodostuu enemmän rautasulfidia kuin reaktion (27) mukaan pitäisi [209,210].

Mikrobiologisessa korroosiossa tarkasteltiin aluksi vain anaerobisissa eli hapettomissa olosuhteissa eläviä sulfaatteja pelkistäviä bakteereja, jotka liittyivät mikrobiologisen korroosion klassiseen teoriaan. Parhaana menetelmänä mikrobiologisen korroosion toteamiseksi pidettiin redox-potentiaalin mittaamista. Matala potentiaali viittasi hapettomiin olosuhteisiin, joissa bakteerit kykenivät elämään. Mikrobiologisen korroosion tarkastelu alkoi laajentua 1980-luvulla. Yhtenä tekijänä oli ruostumattomasta teräksestä valmistettujen putkistojen syöpyminen vedellä tehtyjen tiiveyskokeiden jälkeen, kun pienehköt kloridipitoisuudet ja bakteeritoiminta saivat aikaan nopeaa korroosiota. Sulfaatteja pelkistävien bakteerien olemassaolo lähes ainoana mikrobiologista korroosiota selittävänä tekijänä kumottiin 1990-luvun loppupuolella [209,211]. Eräitä mikro-organismeja ja niiden aikaansaamia korroosioilmiöitä on esitetty taulukossa 7 [210].

Taulukko 7. Tavallisia mikrobiologista korroosiota aiheuttavia mikro-organismeja [210].

Laji	pH	T, °C	Hapen tarve	Materiaalit	Aineenvai- dunta
Bakteerit					
<i>Desulfovibrio</i>	4-8	20-40	Anaerobinen	Rauta, teräs, ruostumaton teräs, Al, Zn, Cu	H ₂ pelkistää SO ₄ ²⁻ ja tuottaa sulfide- ja ja H ₂ S
<i>Desulfotomaculum</i>	6-8	20-40	Anaerobinen	Rauta, teräs, ruostumaton teräs	Pelkistää SO ₄ ²⁻ ja tuottaa S ²⁻ ja H ₂ S
<i>Desulfomonas</i>		20-40	Anaerobinen	Rauta, teräs	Pelkistää SO ₄ ²⁻ ja tuottaa S ²⁻ ja H ₂ S
<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i>	0,5-8	20-40	Aerobinen	Rauta, teräs, Cu, betoni, orgaaniset pinnoitteet	Hapettaa rikin ja sulfidit ja tuottaa H ₂ SO ₄
<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	1-7	20-40	Aerobinen	Rauta, teräs	Hapettaa Fe ²⁺ ja tuottaa Fe ³⁺
<i>Gallionella</i>	7-10	20-40	Aerobinen	Rauta, teräs, ruostumaton teräs	Hapettaa Fe ²⁺ ja Mn ²⁺ ja tuottaa Fe ³⁺ ja Mn ⁴⁺ . Saa aikaan saostumia
<i>Siderocapsa</i>			Niukasti happea	Rauta, teräs	Hapettaa rautaa
<i>Leptothrix</i>	6,5-9	10-35	Aerobinen	Rauta, teräs	Hapettaa Fe ²⁺ ja Mn ²⁺ ja tuottaa Fe ³⁺ ja Mn ⁴⁺ .
<i>Sphaerothilus</i>	7-10	20-40	Aerobinen	Rauta, teräs, ruostumaton teräs	Hapettaa Fe ²⁺ ja Mn ²⁺ ja tuottaa Fe ³⁺ ja Mn ⁴⁺ . Saa aikaan saostumia
<i>Sphaerotilus natans</i>				Al	
<i>Pseudomonas</i>	4-9	20-40	Aerobinen	Rauta, teräs, ruostumaton teräs	Pelkistää Fe ³⁺ ja tuottaa Fe ²⁺
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	4-9	20-40	Aerobinen	Al	
Sienet					
<i>Hormoconis resinae</i>	3-7	10-45	Aerobinen	Al	Hapettaa poltto- aineen osia ja tuottaa orgaanisia happoja

Mikrobiologista korroosiota aiheuttavat bakteerit, syanobakteerit (sinilevät), levät, jäkälät ja sienet. Mikrobiologiseen korroosioon liittyy biofilmin muodostuminen pinnalle. Biofilmin muodostuminen alkaa orgaanisten molekyylien adsorptiolla, joka muuttaa pinnan hydrofilisyyttä ja varausta. Mikro-organismien tarttuminen muuttuneeseen pintaan riippuu itse mikro-organismeista, pinnan hydrofilisyydestä ja varauksesta, solujen koosta, mikro-organismien liikuntaelimistä, pinnan kemiallisesta koostumuksesta, karheudesta, raoista, sulkeumista, reaktiotuotekerroksista, pinnoitteista ja

myös ympäristön kemiallisesta koostumuksesta ja virtauksesta. Biofilmin muodostuminen on itseään kiihdyttävä prosessi, jossa biofilmi itsessään muuttaa olosuhteita niin, että mikro-organismien tarttuminen on jatkossa helpompaa. Biofilmissä erilaisten mikro-organismien synergia saa aikaan ilmiöitä, joita yksittäinen mikro-organismi ei tuottaisi. Biofilmin sisällä ja biofilmin alla olosuhteet ovat erilaiset kuin korroosioympäristössä, eikä niitä yleensä voi ennustaa ympäristön analyysillä. [210]

Yksittäinen mikro-organismi voi saada aikaan korroosiota, mutta todellisissa korroosioympäristöissä vaikuttaa useita mikro-organismeja, joiden yhteisvaikutus on suurempi kuin yksittäisten organismien. Mikrobiologisen korroosion kannalta bakteerit ovat eniten tutkittu mikro-organismien ryhmä. Korroosion kannalta bakteerit voidaan luokitella limaa tuottaviin, rikkiä hapettaviin, sulfaattia pelkistäviin, metalleja hapettaviin ja metalleja pelkistäviin. Useat levät tuottavat aineenvaihdunnalla orgaanisia happoja ja myös muiden mikro-organismien tarvitsemia ravinteita. Sienet keräävät orgaanista materiaalia ja tuottavat orgaanisia happoja.

Standardi SFS-EN ISO 8044 määrittelee mikrobiologisen korroosion korroosioksi, johon liittyy mikro-organismien toiminta korroosiojärjestelmässä, ja sen erityistapaus on bakteerien aiheuttama korroosio. Mikrobiologisen korroosion ominaispiirteitä ovat sähkökemialliset reaktiot ja mikro-organismien vaikutus korroosion nopeuteen tai voimakkuuteen. Edellytyksiä ovat mikro-organismien lisäksi hiilen, typen, rikin tai fosforin lähde, elektronien luovuttaja ja vastaanottaja (esimerkiksi O_2 , SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^- , CO_2 , Fe^{3+} , Mn^{4+} , Cr^{6+}) sekä vesi [209,210]. Mikro-organismien vaikutusmekanismeja ovat esimerkiksi suora vaikutus anodisen tai katodisen reaktion nopeuteen, metallia suojaavan reaktiotuotekerroksen muuttaminen joko suoraan tai organismin aineenvaihdunnan tuotteiden kautta, syövyttävän ympäristön muodostaminen sekä kerrostumien ja saostumien muodostaminen, mikä johtaa happipitoisuuserojen aikaansaamaan korroosioon.

4.8 Sekapotentiaalteoria

Sekapotentiaalteorian mukaan korroosio on sähkökemiallinen ilmiö, joka johtuu siitä, että metallin pinnalla on alueita, joilla on erilainen jalousaste. Epäjalommilla anodisilla alueilla tapahtuu metallin liukenemista. Jalommilla katodisilla alueilla tapahtuu liuoksessa olevan hapettimen pelkistysreaktio. Ajan kuluessa anodiset ja katodiset alueet voivat siirtyä paikasta toiseen, ja niiden suhteellinen osuuskin voi muuttua. Sekapotentiaalteorian lähtökohtina olivat siis materiaalin pinnan epähomogeenisuus ja kaksi erillistä, eri kohdissa metallin pintaa tapahtuvaa reaktiota.

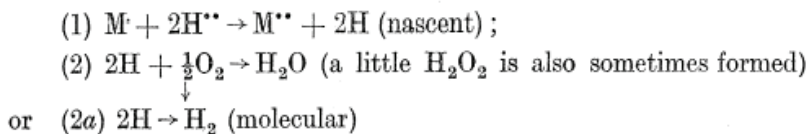
Materiaalin pinnan epähomogeenisuuden merkityksen toi usean lähteen mukaan ensimmäisenä esille de la Rive paristojen sinkkianodien tutkimuksessaan 1830-luvulla [2]. Epäpuhdas sinkki syöpyi nopeammin kuin puhdas sinkki, koska pinnalla olevat epäpuhtaudet muodostivat sinkin kanssa korroosiokennoja. Korroosio aiheutuu tämän ajatuksen mukaan galvaanisesta korroosioparista eri metallien välillä, mikä taas on johdettavissa Voltan pylvään tutkimuksista. Mallet kuvasi useita esimerkkejä siitä, kuinka pinnaltaan epähomogeeniset tai epäpuhtauksia sisältävät rauta- ja valurautaesineet syöpyivät voimakkaammin erilaisissa vesissä [55]. Epähomogeenisuuden korostaminen johti myös virheelliseen tulkintaan, jonka mukaan riittävän puhdas metalli ei koskaan syöpyisi [164]. B. Lambert esitti 1913 sekä kemiallisten että fysikaalisten tekijöiden voivan johtaa pinnan epähomogeenisuuteen. Edelleen, koska samalla tavalla valmistetut erät puhdasta rautaa toisinaan syöpyivät ja toisinaan eivät, fysikaalisten tekijöiden vaikutus on merkittävä [212]. Lambert muotoili faasien erilaisten jalousasteiden aiheuttaman korroosion siten, että aina kun kaksi eri metallia tai saman metallin kaksi erilaista muotoa on sähköisesti kontaktissa toisissaan ja samassa elektrolyytissä, ”elektropositiivisempi” metalli liukenee, ja virta kulkee elektrolyytissä ”elektropositiivisemmalta navalta elektronegatiivisemmalle navalle” ja metallissa päinvastaiseen suuntaan. Reaktionopeus riippui faasien potentiaalierosta ja liuoksen sähköisestä vastuksesta [212]. Speller tiivistä metallin epähomogeenisuuden vaikutuksen niin, että todellisessa käyttömetallissa tai metalleista valmistetuissa rakenteissa on aina poikkeamia ja epähomogeenisuuksia. Pinnan epähomogeenisuus lisää aina alkuvaiheen paikallisen korroosion nopeutta, mutta se ei välttämättä ole rakenteen kestävyyskannalta ratkaiseva [44].

W.D. Bancroft julkaisi vuonna 1924 laajan kokooma-artikkelin, jossa hän kuvasi korroosion sähkökemiallista teoriaa lähtien Whitneyyn vuoden 1903 artikkelista [189] ja sen tulkinnoista. Bancroft oli Cornellin professori sekä toiminut Electrochemical Society ja American Chemical Society:n presidenttinä ja suhtautui artikkelissa hyvin kriittisesti muihin julkaisuihin, joissa hänen mielestään sähkökemian oli käsitelty väärin. Liukenemisen ajava voima oli Bancroftin mukaan Nernstin yhtälön mukainen potentiaaliero metallin ja liuoksen välillä. Jotta korroosiota voisi tapahtua, metallin pitää olla myös kontaktissa jonkin jalomman metallin kanssa tai systeemissä pitää tapahtua vedynkehitystä. Bancroft toi esille ajatuksen siitä, että korroosiossa tarvitaan jokin depolarisoiva aine, esimerkiksi happi tai vety. Depolarisoiva aine on siis katodisen reaktion lähtöaine. Metallin liukenemisen reaktiotuotteina muodostuvien yhdisteiden merkitys oli Bancroftin mukaan suuri, mutta sitä ei vielä ollut tutkittu riittävästi. [213]

Sähkökemiallista teoriaa kehitettiin 1920- ja 1930-luvulla varsinkin Englannissa U.R. Evansin ja G.D. Bengoughin ryhmien toimesta. Ryhmien välillä oli näkemyseroja erityisesti hapettimien vaikutuksesta katodiseen reaktioon, ja ne sovitettiin yhteen vasta 1938. Bengoughin ryhmän lähtökohta oli, että katodisen reaktion voimistuminen lisää korroosiota. Evansin ryhmä taas esitti, että katodisen reaktion voimakkuuksien erot johtavat korroosion voimistumiseen alueilla, joissa katodinen reaktio on hitaampi. Kumpikin näkökulma on oikea.

U.R. Evans kehitti sähkökemiallista korroositeoriaa 1920-luvun alusta alkaen. Evansin lähtökohta oli, että upotuksessa happipitoisuuksien erot vaikuttivat siihen, miten saman metallipinnan eri alueilla korroosio etenee, *e.g.* [181]. Erot johtuivat korroosion reaktiotuotteiden saostumisesta metallin pinnalle. Vuonna 1929 Evans esitti, että korroosion ajava voima on kennon sähkömotorinen voima ja reaktionopeuksia rajoittavat polarisaatioilmiöt, joiksi luokiteltiin muun muassa oksidikerroksen muodostuminen ja hapen aineensiirtoa rajoittavien kerrosten muodostuminen katodialueille [214]. Anodinen polarisaatio olisi merkittävää lähinnä korroosion alkuvaiheessa ja passivoituvien metallien tapauksessa. Liuoksen vastuspolarisaatio vaikuttaisi lähinnä hyvin huonosti johtavissa liuoksissa. Tärkein tekijä olisi yleensä katodisen reaktion polarisaatio ja depolarisaatio, eli reaktiota ylläpitävien aineiden kulkeutuminen riittävässä määrin katodialueille.

G.D. Bengough *et al.* julkaisivat vuosina 1927–1933 kuuden artikkelin sarjan metallien korroosiosta otsikolla "The Theory of Metallic Corrosion in the Light of Quantitative Measurements". Ensimmäisessä artikkelissa korroosio käsitettiin metallin hapettumiseksi ja sähkökemiallisessa hapettumisessa metalli-ionit päätyivät liuokseen [215]. Korroosion perusreaktioiksi esitettiin metallin liukeneminen, hapen pelkistyminen ja vedynkehitys, kuva 28. Metallin liukenee kehittäen aluksi atomaarista vetyä. Jos metalli on heikosti reagoiva, vetyionien konsentraatio on pieni ja hapen konsentraatio on suuri, kuvan 28 reaktio (2) tapahtuu. Jos metalli on reaktiivinen, vetyionien pitoisuus on suuri ja happipitoisuus on pieni, reaktio (2a) tapahtuu. Näiden ääripäiden välillä molemmat reaktiot vaikuttavat. Bengough *et al.* tarkastelussa oli mukana happi-, happo- ja vetyperoksiditeorian osia.



Kuva 28. Korroosion perusreaktiot Bengough *et al.* mukaan [215].

Kolmannessa artikkelissaan 1929 Bengough *et al.* totesivat, että korroosiossa metallin pinnalla tapahtuu anodisia ja katodisia reaktioita ja että reaktiot ovat jakautuneet epätasaisesti metallin pinnalla metallin epäpuhtauksien tai reaktiotuotteiden takia. Korroosiota voi kontrolloida joko hapettimen pitoisuus metallin pinnalla tai liuenneiden suolojen pitoisuus, joka vaikuttaa reaktiotuotekerrosten muodostumiseen [216]. Neljännessä artikkelissa todettiin uudelleen, että korroosio on voimakkainta siellä, missä hapen pitoisuus on suurin. Reaktiotuotteiden muodostuminen voi joko kiihdyttää aineensiirtoa alleen ja voimistaa korroosiota tai estää korroosion allaan, jolloin korroosio voimistuu paljaalla pinnalla [217]. Bengough *et al.* kuudennessa artikkelissa 1933 todettiin happipitoisuuserojen merkitys, mutta esitettiin nyt, että paikallinen happipitoisuus ei korreloi paikallisen korroosionopeuden kanssa. Hapen vaikutusta sääтели reaktiotuotekerrosten muodostuminen, mutta happipitoisuus ei ollut reaktiotuotekerrosten muodostumista määräävä tekijä [218].

U.R. Evans *et al.* julkaisivat omalla tahollaan 1931–1934 kolmen artikkelin sarjan nimellä ”The Velocity of Corrosion from the Electrochemical Standpoint”. Ensimmäisessä artikkelissa lähtökohtana oli, että korroosio on sähkökemiallista, ja anodisten ja katodisten reaktioiden muodostamat parit voivat perustua joko koostumuksen tai happipitoisuuksien eroihin metallin pinnalla. Sähkökemiallisten mittausten avulla osoitettiin, että kahden eri metallin välillä kulkeva virta ja epäjalomman metallin painohäviö vastasivat toisiaan Faradayn lain mukaan [187]. Tämä havainto päti sekä tilanteelle, jossa korroosiosysteemin muodosti kaksi eri metallia että tilanteelle, jossa vain yksi metalli syöpyi pinnan happipitoisuuserojen takia. Korroosiotilanteessa anodin ja katodin välinen potentiaaliero määrää korroosiota ajavan voiman suuruuden, anodi ja katodi polarisoituvat toisiaan kohti pienentäen korroosiovirtaa eikä virta voi ylittää sitä arvoa, joka saadaan kun anodi- ja katodireaktioilla on sama potentiaali [187,219,220]. Evans ja Hoar toivat näissä tutkimuksissa esille sekapotentialiteoriaa vastaavan tavan käsitellä polarisaatiokäyriä. Tämäntapaisia kuvaajia on sittemmin kutsuttu Evansin diagrammeiksi. Kuvassa 29 on esimerkki raudan anodisesta ja katodisesta polarisaatiokäyrästä 0,05 N KCl-liuoksessa. Kuvaaja on mitattu polarisoidulla teräksen anodiset ja katodiset alueet yhtä suurilla virroilla ja mitaamalla niiden potentiaalit [219]. Sarjan kolmannessa artikkelissa pyrittiin selvittämään eroja tutkimusryhmien välillä, varsinkin kuin Bengoughin ryhmän kuudes artikkeli sisälsi samoja ajatuksia kuin Evansin ryhmällä oli. Tämänkin artikkelin tulokset osoittivat reaktiotuotekerrosten estävän hapen kulkeutumista ja voimistavan korroosiota allaan. Uusi ajatus oli se, että happipitoisuuden kasvaessa reaktionopeus kasvaa, mutta reaktion todennäköisyys pienenee [220].

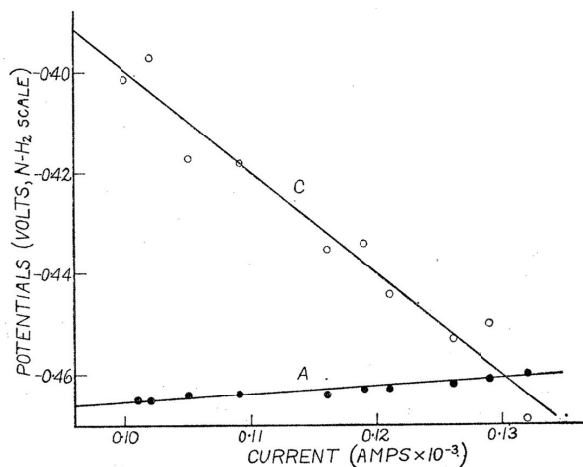


Fig. 14.—Cathodic and anodic polarisation curves for iron E 31 in 0.05 N potassium chloride.

Kuva 29. Evans & Hoar esittämä anodisen ja katodisen reaktion polarisoituminen ja korroosiovirran määräytyminen polarisaatiokäyrien avulla [219].

Sekapotentiaaliteorian muotoilivat saksalaiset Carl Wagner ja Wilhelm Traud vuonna 1938 [166]. Wagnerin ja Traudin lähtökohta oli se, että tavalinen korroosioilmiö kirjoitettiin yleensä yhdeksi reaktioksi, vaikka siihen osallistuu todellisuudessa kaksi reaktiota, joilla kummallakin on oma käyttäytymisensä. Wagner ja Traud käyttivät esimerkkinä sinkin liukenemista hapossa, yhtälö (28)



Yhtälön (28) mukainen korroosio tapahtuu siten, että pinnalle muodostuu paikallispareja, joiden välillä virta kulkee. Paikallisparit taas ovat enemmän tai vähemmän satunnaisesti jakautuneina pinnalle. Kumpikaan edellä mainituista tekijöistä ei ollut uusi asia. Paikallisten kennon olemassaolo oli ollut tiedossa jo de la Riven sinkkitutkimuksista 1830. Paikallisparien satunnaisesta muodostumisesta olivat esimerkiksi Bengough *et al.* todenneet tutkiessaan teräksen korroosiota, että anodi- ja katodialueet eivät ole pysyviä ja että korroosiotuotteiden saostuminen teräksen pinnalle muuttaa niiden jakautumista [221].

Sekapotentiaaliteorian mukaan reaktionopeus voidaan määrittää laske-
malla yhteen anodisen ja katodisen reaktion nopeus. Korroosionopeus vastaa sitä pistettä, jossa anodinen ja katodinen virta ovat yhtä suuria, kuva 30. Kuvassa 30 E_m on "Mischpotential", sekapotentiaali eli korroosiopoten-

tiaali, $|i'|$ on anodinen virta, $|i''|$ on katodinen virta ja $|i|$ on summavirta. Korroosiopotentialiaali E_m on anodisen ja katodisen reaktion tasapainopotentiaalien välissä, mutta näitä potentiaaleja ei ole merkitty kuvaan. Kuvan 30 mukaista tilannetta kuvaa yhtälö (29), joka esittää anodisen ja katodisen reaktion muodostaman kokonaisvirran riippuvuuden potentiaalista.

$$i_{corr} = i_a - |i_c| = i_{0,a} \cdot e^{[(E-E_a^0)/b_a]} - i_{0,c} \cdot e^{[(E_c^0-E)/|b_c|]} \quad (29)$$

Yhtälö (29) on muodoltaan samanlainen kuin Butler-Volmerin yhtälö, mutta siinä on eri anodi- ja katodireaktiot, ja ne polarisoituvat omilla tavoillaan. Jos yhtälössä (29) erillisten anodi- ja katodireaktioiden itseisvirrantiheydet $i_{0,a}$ ja $i_{0,c}$ ja standardielektrodipotentiaalit E_a^0 ja E_c^0 merkittäisiin yhtä suuriksi, se saisi saman muodon kuin Butler-Volmerin yhtälö yhdelle ainoalle reaktiolle.

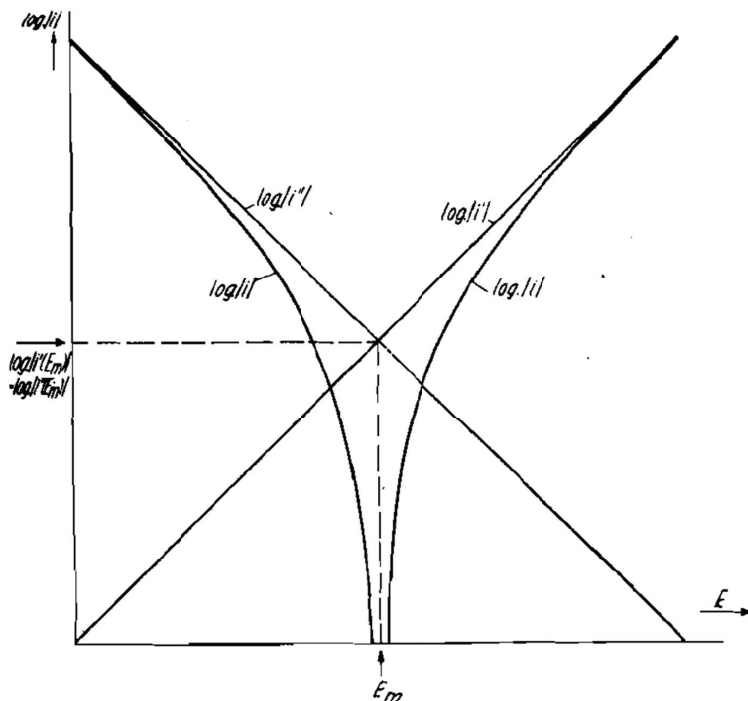


Fig. 4.

Logarithmische Darstellung der Stromspannungskurven an einer Mischelektrode (Entladungsvorgänge bestimmend für die Polarisation). Bezeichnungen wie in Fig. 2.

Kuva 30. Sekapotentiaaliteorian mukaiset virta-potentiaalikuvaukset kun anodi- ja katodireaktiot tapahtuvat samalla pinnalla [166].

Sekapotentiaaliteoriaan liittyi merkittävänä ajatuksena se, että metallin liukeneminen on yksinkertainen hapettumisreaktio. Monimutkaisempia ilmiöitä olivat katodisen reaktion mekanismi ja ne reaktiot, joihin metalli-ioni osallistuu liukenemisen jälkeen. Vuonna 1939 W.J. Müller kuvasi sekapotentiaaliteorian mukaista systeemiä paikallisen korroosioparin virran kuvauksesta johdetulla hyvin yksinkertaisella yhtälöllä (30)

$$E_C - E_A = i \cdot (R_l + R_x) \quad (30)$$

missä E_C ja E_A ovat galvaanisen kennon katodin ja anodin potentiaalit, i on virta ja R_l ja R_x kennon sisäiset ja ulkoiset vastukset. Ajatus oli samantapainen, jonka Lambert oli esittänyt epähomogeenisen pinnan korroosiolle vuonna 1913 [212]. Korroosiokennossa ulkoisia vastuksia ei ole, joten Müllerin mukaan korroosiovirta voitaisiin arvioida paikallisten anodien ja katodien potentiaalijakaumien sekä sisäisen vastuksen ollessa tiedossa. Müller osoitti kokeellisesti, että kun metallin pinnalle muodostuu reaktiotuotekerros, jossa on paikallisia vaurioita, korroosipotentiaali on $\varepsilon = E^\circ_{Me} + i \cdot R_p$, eli metallin tasapainopotentiaali lisättynä korroosiovirran ja vauriokohtien huokosvastuksen tulolla. Katodisen reaktion polarisaatiolla ei ole merkitystä, paitsi hyvin hapettavissa olosuhteissa metallin passivoituessa [222].

Wagnerin ja Traudin artikkeli jäi suurten historiallisten tapahtumien takia vähälle huomiolle 20 vuodeksi, ja siksi sähkökemiallisten reaktioiden kinetiikkaa ymmärrettiin usein väärin. Vuonna 1957 Stern ja Geary julkaisivat samanlaisen tarkastelun, jossa täsmennettiin sekapotentiaalilin muodostumista sekä pienellä polarisaatiolla että suurella polarisaatiolla, kun aineensiirtokin vaikuttaa [149]. Sternin ja Gearyn tarkastelu jätti varjoonsa Wagnerin ja Traudin tekemän työn sekapotentiaalilin muodostumisen osalta. Sternin ja Gearyn tarkastelun uutena havaintona pidetty polarisaatiovastuksen käsite oli sekin kuvattu Wagnerin ja Traudin artikkelissa [166]. Wagner ja Traud eivät kuitenkaan käyttäneet tätä käsitettä reaktionopeuden määrittämiseen sekapotentiaalissa kuten Stern ja Geary tekivät.

Vuonna 1941 Mears ja Brown esittivät 18 erilaista syytä kuinka korroosiokenno voi muodostua. Yleisimpänä syynä metallien korroosioon pidettiin yleensä metallien epäpuhtauksia, mutta tämän lisäksi korroosiota saattoivat aiheuttaa raerajat, rakeiden erilainen orientaatio, rakeiden erilainen koko, poikkeamat lämpökäsittelyssä, pinnankarheus, paikalliset naarmut ja vauriot, erilaiset muodot ja jännitystilat, erilaiset hapettumakerrokset ennen korroosiorasitusta, poikkeamat ympäristön koostumuksessa, poikkeamat ympäristön happipitoisuudessa, poikkeamat ympäristön lämpötilassa tai valaistuksessa, poikkeamat liuoksen sekoituksessa, metallien

väliset liitokset, ulkoiset virrat sekä monimutkaiset kennot, joilla tarkoitettiin tilanteita, joissa vaikutti useampi anodi- ja katodireaktio. Mears ja Brown toivat esille korroosiokennon käsitteen, jossa anodi- ja katodireaktio tapahtuvat samassa ympäristössä ja elektronit kulkeutuvat anodilta katodille, kuva 31. Korroosiokennon ajava voima muodostuu potentiaalieroista anodien ja katodien välillä, ja potentiaalierot voivat aiheutua metallin, ympäristön tai teknisen rakenteen poikkeamista. [223]

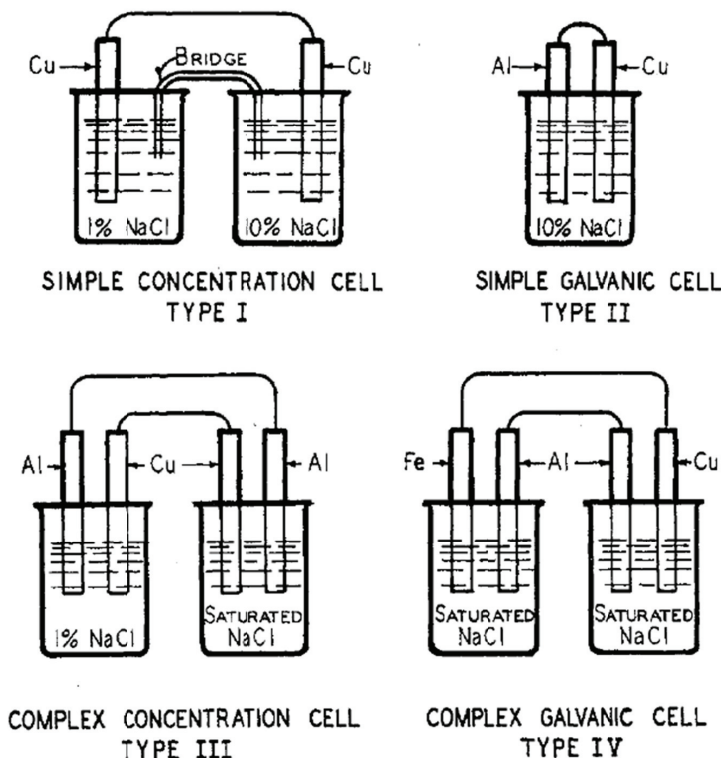


FIGURE 12. TYPES OF CORROSION CELLS

Kuva 31. Ensimmäisiä esimerkkejä korroosiokennoista [223].

N.D. Tomashov kuvasi korroosion sähkökemiallista teoriaa vuonna 1964 seuraavasti: Metallien korroosioilmiöt voivat tapahtua joko sähkökemiallisesti tai kemiallisesti tai molemmat reaktiotyypit voivat vaikuttaa samanaikaisesti. Jos ympäristö on sähköä johtava, kuten elektrolyyttiliuos, kemiallisten reaktioiden merkitys on pieni. Korroosiomekanismien periaatteellinen ero on se, että sähkökemiallisissa mekanismeissa tarvitaan aina kaksi erillistä reaktiota. Anodinen ja katodinen reaktio tapahtuvat eri paikoissa, ja niillä on erilaiset reaktionopeudet. Anodi- ja katodialueiden jakautuminen ja niiden pysyvyys metallin pinnalla riippuvat pinnan rakenteesta ja

homogeenisuudesta. Mitä suurempia ovat pinnalla olevat epähomogeenisuudet, sitä todennäköisemmin korroosio etenee paikallisesti. Suuruusluokkaa 1 mm olevat poikkeamat johtavat paikalliseen korroosioon ja alle 0,1 µm poikkeamat yleiseen ja tasaiseen korroosioon. [224]

Sähkökemiallinen teoria, joka perustuu sekapotentialiteoriaan ja anodisten ja katodisten reaktioiden yhteenlaskettuihin virtoihin, on nykyään vesiliuoksissa tapahtuvan korroosion perusta. Sähkökemiallisen korroosion ajavana voimana on anodi- ja katodireaktioiden potentiaaliero, ja reaktionopeudet määräytyvät polarisaatioilmiöistä. Korroosionopeus hidastuu ajan kuluessa, jos metallin pinnalle muodostuu reaktiotuotteita. Metalli on tietyssä ympäristössä korroosionkestävää, jos se on niin jalo, että katodireaktiot eivät kykene polarisoimaan sitä tasapainopotentiaalistaan tai jos reaktiotuotteet saavat aikaan merkittävän korroosion hidastumisen, eli metalli passivoituu [31,194].

4.9 Passivoituminen

Passivoitumisella tarkoitetaan korroosion hidastumista metallin pinnalle muodostuvan suojaavan reaktiotuotekerroksen ansiosta. Passivoituminen liitetään yleensä metalleihin, jotka muodostavat pinnalleen oksidikerroksen hapettavissa olosuhteissa, kuten esimerkiksi ruostumattomat teräkset, alumiini ja titaani. Passivoitumiseen vaikuttavat metallin, korroosioympäristön ja muodostuvan reaktiotuotekerroksen ominaisuudet. Reagoivan metallin ominaisuuksista vaikuttavat kemiallinen koostumus, sähkönjohtavuus sekä mikrorakenne. Ympäristön ominaisuuksista vaikuttavat liuenneiden aineiden pitoisuudet, lämpötila, virtaus jne., joilla on merkitystä reaktionopeuksiin ja muodostuvien yhdisteiden koostumukseen. Reaktiotuotekerroksen ominaisuuksista vaikuttavat homogeenisuus, paksuus, sähköiset ominaisuudet, kiteisyys jne., joilla on merkitystä reaktiotuotekerroksen reaktiivisuuteen ja mekaaniseen kestävyYTEEN. Kuvassa 32 on esitetty eri metallien taipumuksia passivoitumiseen. Useilla tavallisilla käyttömetalleilla on eri hapetusasteita, mikä saattaa joissakin tapauksissa vaikuttaa passiivikerroksen reaktiivisuuteen. [194]

Englantilainen James Keir julkaisi vuonna 1790 tuloksia metallien käyttäytymisestä rikkihapossa ja typpihapossa [225]. Tutkimuksen kohde oli hopean liuottaminen ja talteenotto. Keir valmisti liuoksia rikkihaposta ja kaliumnitraatista eri väkevyyksillä. Väkevä happo liuotti helposti hopeaa, mutta ei liuottanut kuparia, rautaa, lyijyä, kobolttia, platinaa tai kultaa. Kun happoa laimennettiin vedellä, epäjalommat metallit kuten rauta, kupari ja sinkki alkoivat liueta, mutta hopea ei enää liuennut. Keir ei ollut niinkään kiinnostunut raudan ja muiden tavallisten metallien käyttäytymisestä eikä

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra																

ei passiivoidu

■

 passivoituu vain poikkeustapauksissa

■■

 passivoituu, mutta korroosiota esiintyy

■■■

 passivoituu, mutta syöpyy ankarissa olosuhteissa

■■■■

 passivoituu, korroosiota vain harvoin

■■■■■

 useita hapetusasteita, jotka voivat vaikuttaa passivoitumiseen

Kuva 32. Jaksollinen järjestelmä, johon on merkitty metallien yleinen taipumus passivoitumiseen, viitteen [194] mukaan.

hän käsitellyt erivahvuisten happojen vaikutusta metallien tekniseen käyttöön. Keir kuvasi kirjoituksessaan metallurgiassa metallien talteenottoon käytetyn sementoimisen, tässä tapauksessa siis hopean sementoimisen raudalla. Talteenottotutkimuksissaan Keir havaitsi siis raudan muuttumisen reagoimattomaksi väkevässä typpihapossa. Keirin julkaisua pidetään usein ensimmäisenä julkaisuna passivoitumisesta, mutta ilmeisesti M. Lomonosov (1738) ja C. Wenzel (1782) olivat tahoillaan havainneet ilmiön aikaisemmin [226].

Passivoitumista tutki myös Michael Faraday, joka J. Stodartin avustajana valmisti 1820-luvulla erilaisia raudan seoksia ja tutki niiden ominaisuuksia. Rautaan seostettiin jalometalleja, kuten hopeaa, platinaa, rodiumia, iridiumia ja osmiumia, sekä nikkeliä tai kromia. Esimerkiksi rodiumin kanssa saatiin aikaan kiiltävä peilipinta, joka ei reagoanut ilmassa. Kromiseostuksella saatiin aikaan hyvät mekaaniset ominaisuudet, mutta seostus ei ollut riittävä passivoitumiseen [227]. Stodart ja Faraday päätyivät tutkimuksissaan siihen, että seostus sai aikaan pintafilemin muodostumisen.

Eri henkilöiden tutkimuksissa todettiin 1820- ja 1830-luvuilla, että raudan passivoituminen oli mahdollista väkevässä, voimakkaasti hapettavassa typpihapossa. Faraday kävi aiheesta kirjeenvaihtoa Baselin yliopiston professorin C. Schönbeinin kanssa vuosina 1836–1837 [228,229]. Schönbein toi käyttöön termit ”aktiivi” ja ”passiivi”. Schönbein oli havainnut, että rauta passivoituu väkevässä typpihapossa, ja typpihappokäsittelyn jälkeen se säilyi passiivisena ja kirkkaana myös laimeassa typpihapossa. Tavallisesti rauta syöpyi laimeassa typpihapossa. Passivoituminen saatiin myös aikaan koskettamalla rautaa platinalla. Passiivikerrosta voitiin vaurioittaa mekaanisesti, mutta jos liuos sai aikaan passivoitumisen, vauriokohta passivoitui uudelleen. Passivoituneen raudan sai aktivoitumaan uudelleen laimeassa

hapossa, kun sitä kosketti epäjalommalla metallilla, kuten sinkillä tai kuparilla [230]. Schönbein pyysi ensimmäisessä kirjeessään Faradayta pohtimaan selitystä havaitsemalleen ilmiölle. Faraday esitti passivoitumisen selitykseksi oksidikerrosta, mutta ajatus ei saanut tiedeyhteisössä hyväksyntää. Pinnan muuttuneelle tilalle esitettiin seuraavien vuosikymmenien aikana erilaisia selityksiä kaasufilmistä, korkeammista metallin valensseista, metallin uudesta allotrooppisesta muodosta ja yleisestä reaktioiden hidastumisesta [58,231].

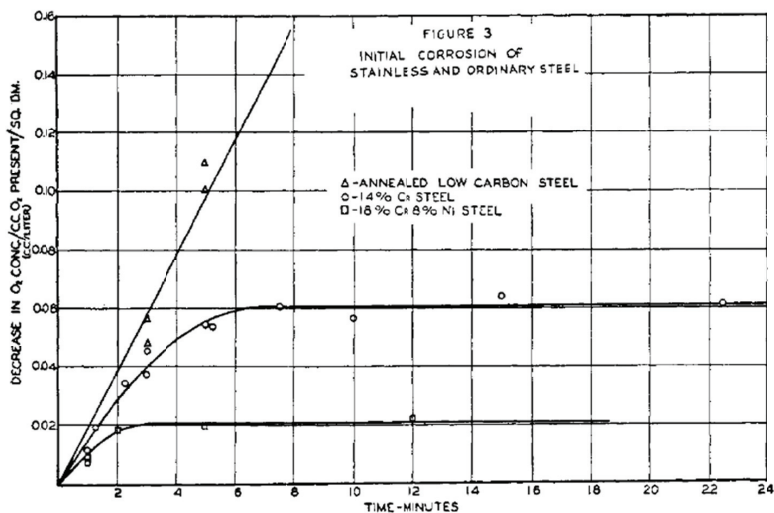
Passivoitumisen ilmiöistä kiisteltiin toista sataa vuotta, vaikka hyvin tiedettiin, että esimerkiksi sinkki ja lyijy kestävät ilmastossa pinnalle muodostuvan reaktiotuotekerroksen ansiosta, kun taas raudan pinnalle muodostuva huokoinen ja hygroskooppinen kerros pikemminkin ylläpitää korroosiota [50]. Suojaava passiivikerros on niukkaliukoinen yhdiste, joka muodostuu metallin pinnalla ja tarttuu kiinni metalliin. Jos yhdiste muodostuu liuoksessa eikä metallin pinnalla niin sillä ei yleensä ole suojaavaa vaikutusta. Esimerkiksi raudan ruostekerros ei juuri suojaa [164].

Passivoitumisilmiön selvittämisestä tehtiin ensimmäinen laaja katsaus jo 1908 [231]. Passivoitumisilmiön tutkimuksessa ensimmäisen vaiheen aikana ilmiö havaittiin ja sille haettiin selityksiä. Ensimmäinen vaihe kesti 1700-luvun havainnoista Schönbeinin tutkimuksiin 1830-luvulla. Toisessa vaiheessa Schönbeinin tutkimuksista 1800-luvun loppuun teoreettinen ymmärrys ei kehittynyt, ja ainoa edistys oli uusien passivoituvien metallien löytyminen. Passivoitumisen tutkimus alkoi edetä kolmannessa vaiheessa Hittorfin tutkimuksista kromilla ja raudalla 1898–1900. 1910-luvulla ymmärrettiin, että passivoituminen on reaktioiden huomattavaa hidastumista eikä reaktioiden täydellistä pysähtymistä. Passivoitumista tapahtuu hapettavissa olosuhteissa, mutta ei pelkistävässä. Passivoitumiseen liittyy hapettuminen, ja passivoitumisen saa aikaan metallia jalompi adsorptio- tai oksidikerros [230]. Ilmeisesti suurin vaikeus passivoitumisen ymmärtämisessä oli se, kuinka väkevämpi happo, eli siis syövyttävämpi liuos, saakin joissakin tapauksissa aikaan korroosion hidastumisen [31].

1900-luvun alussa raudan ja teräksen passiivitila tarkoitti sitä, että rauta ei ruostunut, se ei kehittänyt vetyä hapossa tai sen pinnalle ei sementoitunut kuparia. Passivoitumista ei osattu määritellä yksiselitteisesti, mutta yleisesti sillä tarkoitettiin metallin poikkeuksellista sähkökemiallista käyttäytymistä ja reagoimattomuutta, joka ei sopinut yhteen metallin asemaan sähkökemiallisessa jännitesarjassa [231]. Passivoitumiselle esitettiin yleensä kolmea selitystä, jotka olivat oksidikerros, adsorboitunut kaasufilmi ja metallin pinnan fysikaaliset muutokset [27]. 1910-luvulla varsinkin teräksen passivoitumisen selityksenä pidettiin oksidin muodostumista, vaikka sen olemassaoloa ei aina voitu osoittaa. Kaikissa olosuhteissa oksidikerros

ei vaikuttanut oikealta selitykseltä, koska oletettiin, että oksidia ei voisi muodostua. Esimerkiksi J.N. Friend esitti vuonna 1912, että teräksen passiivoituminen emäksissä johtuu liuoksen kiteytymisestä pinnan huokosiin [232]. Vuonna 1914 G. Senter totesi The Faraday Societyn tilaisuudessa, että passivoitumiselle on kolme mahdollista teoriaa, joita ei ole vielä voitu todistaa: Oksidikerroksen muodostuminen, metallin muuttuminen jalomaksi tai metallin pinnalla tapahtuvien reaktioiden hidastuminen [233]. Ajatuksen itsensä paikkaavasta reaktiotuotekerroksesta esitti Bancroft vuonna 1924 mainiten esimerkkinä alumiinin, nikkelin ja juuri kehitetyt ruostumattomat teräkset [213]. Näiden metallien pinnalla oleva suojaava kerros on ominaisuuksiltaan täysin erilainen kuin esimerkiksi teräksen pinnalla oleva valssihilse, joka vaurioiduttuaan ei korjaa itseään ja jonka vauriot saavat aikaan korroosion voimistumisen.

Forrest *et al.* julkaisivat 1930 mittauksia kromilla seostettujen terästen korroosion hidastumisesta happipitoisessa vedessä. Monimutkaisessa koejärjestelyssä teräsnäytteet pidettiin kennossa, jossa voitiin näytteitä poistamatta peittää ne hapolla, pestä happivapaalla vedellä, tuoda happipitoinen vesi ja mitata liuoksesta hapen kulumisen. Kokeiden perusteella erilaisten terästen korroosionopeus oli aluksi sama, mutta mitä suurempi oli kromipitoisuus, sitä nopeammin ja sitä matalammalle tasolle korroosionopeus asettui, kuva 33. Havainnot selitettiin ohuen, muutaman molekyylikerroksen paksuisen oksidikerroksen muodostumisella [234].



Kuva 33. Teräksen kromipitoisuuden vaikutus passivoitumiseen vedessä. Korroosionopeus on mitattu hapen kulutuksena suljetussa astiassa [234].

1930-luvulla alettiin olla jo yksimielisiä siitä, että passivoitumisen saa aikaan reaktiotuotekerros, joka on yleensä oksidi. Evans oli onnistunut irrottamaan raudan pinnalle muodostuneen ohuen oksidikerroksen 1927 [235], mutta ei ollut onnistunut tekemään samaa ruostumattomalle teräkselle. Tronstad *et al.* tutkivat raudan, teräksen ja alumiinin passivoitumista erilaisissa hapoissa mittaamalla kiillotettujen pintojen heijastuskyvyn muutoksia ellipsometrialla. Ruostumattoman teräksen passiivikerroksen paksuudeksi mitattiin 1 nm, tavallisen teräksen 10 nm ja alumiinin 300 nm tai enemmän [236,237]. Ohuitakin passiivikerroksia pystyttiin toteamaan, mutta passiivikerroksen muodostumismekanismi ei ollut vielä selvillä.

Yksi passiivikerroksen selityksistä oli metallin ja ympäristön välinen reaktio, joka tuottaa kiinteän, suojaavan yhdisteen. W.J. Müller esitti 1931 passivoitumisen tapahtuvan, kun metalli liukenee ja metallin pinnalle jää niin suuri metalli-ionien konsentraatio, että reaktiotuotekerros voi muodostua. Müllerin kehittämä ”Bedeckungstheorie” kuvasi reaktiotuotekerroksen muodostumista pinnan suunnassa reaktiotuotteen suhteen kylläisessä liuoksessa yhtälöiden (31)-(33) avulla, *e.g.* [238,239]

$$t = C - A \left(\frac{1}{i_0 - i} - \frac{2.3}{i_0} \log \frac{i_0 - i}{i} \right) \quad (31)$$

$$C = \frac{s \cdot \delta}{\kappa \cdot u} \cdot \left(\frac{i_0}{F_0} \right) \quad (32)$$

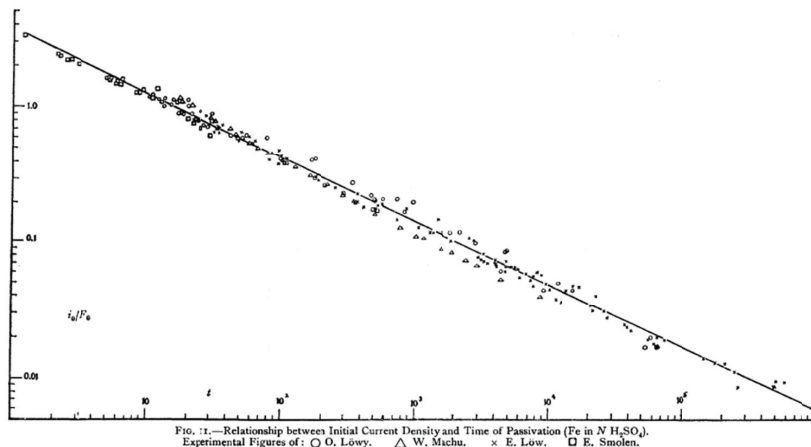
$$A = \frac{s \cdot \delta^2}{\kappa \cdot k \cdot u \cdot W_0} \quad (33)$$

Yhtälöissä (31)-(33) t on aika, i_0 on virrantiheys alussa, i on virrantiheys ajanhetkellä t , s on saostuvan yhdisteen tiheys, δ on kerroksen paksuus, κ on liuoksen johtokyky, u on anionien kuljetusluku, F_0 on näytteen pinta-ala kokeen alussa, k on saostuvan yhdisteen moolimassa jaettuna Faradayn vakiolla ja W_0 on sähkökemiallisia reaktioita kuvaava vastus ilman reaktiotuotekerrosta. Yhtälön (32) termi C kuvasi passivoitumisaikaa. Yhtälön (33) termi A liittyi reaktiotuotekerroksen huokosissa olevan liuoksen vastukseen, eikä se ollut aina edes vakio. Yhtälöiden (31)-(33) mallia korjattiin kerroksen paksuuden kasvun vaikutuksella ja muilla termeillä, ja passivoitumiseen kuluva aika esitettiin paljon yksinkertaisemmalla yhtälöllä (34) missä t_p on passivoitumisaika, B on vakio ja i_0/F_0 on virrantiheys alussa. Müller määritteli myös termin passivoitumisvirrantiheys, joka on se liukemisen virrantiheys, joka tuottaa riittävästi metalli-ioneja passivoitumiseen, ja tämän avulla saatiin edelleen yhtälö (35), missä i_a on passivoitumisvirrantiheys [239].

$$t_p = B \cdot (i_0/F_0)^{-n} \quad (34)$$

$$t(i - i_a) = \text{vakio} \quad (35)$$

Müllerin teorian mukaan suuremmalla virrantiheydellä passivoituminen tapahtuu nopeammin. Kuvassa 34 on esitetty usean tutkimuksen tuloksia raudan passivoitumisesta rikkihapossa. Vaaka-akselilla on passivoitumiseen kulunut aika ja pystyakselilla virrantiheys. Kuvan 34 tulokset noudattavat yhtälön (34) mukaista käyttäytymistä.



Kuva 34. Raudan passivoitumisajan ja virrantiheyden välinen riippuvuus mitattuna 1 N rikkihapossa [239].

Reaktiotuotekerroksen kasvua vakipotentialissa kuvattiin 1950-luvulla logaritmisella (36) ja käänteislogaritmisella (37) nopeuslailla, missä x on kerroksen paksuus, t on aika ja A , B , a ja b ovat kertoimia [240]. Monen eristävän tai puolijohtavan passiivikerroksen kasvu noudattaa "high field" -mallia, jonka mukaan oksidikerroksen paksuus on verrannollinen pinnan potentiaalin ja oksidin tasapainopotentiaalin eroon. "High field" -mallin (38) mukaan oksidin paksuus kasvaisi koko ajan, mutta käytännössä oksidin liukeneminen rajoittaa sen paksuutta [194].

$$x = A + B \cdot \log t \quad (36)$$

$$\frac{1}{x} = a - b \cdot \log t \quad (37)$$

$$\frac{1}{x} = \frac{1}{x_0} - A \cdot \log(t - t_0) \quad (38)$$

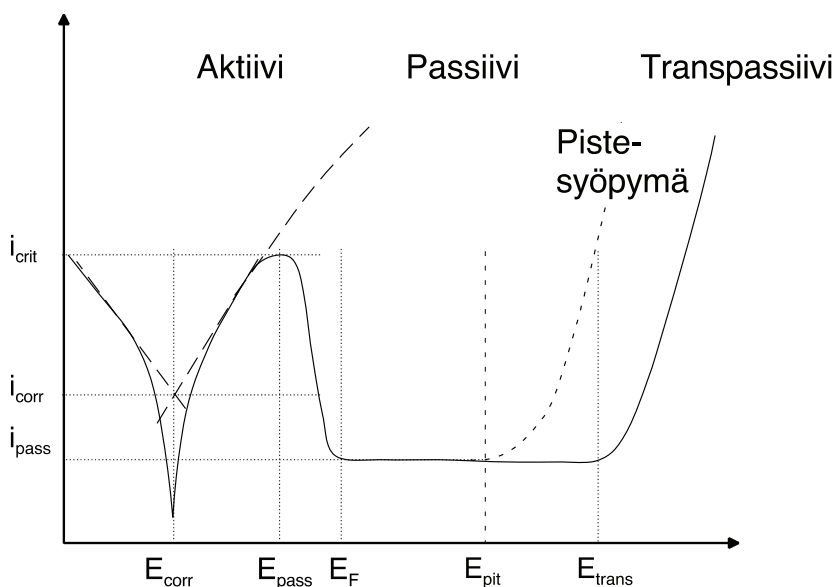
Reaktiotuotteiden muodostumisen teorian kanssa on 1940-luvulta alkaen kilpaillut adsorptiteoria. Adsorptiteorian mukaan hapettimen, erityisesti

hapen, molekyylit adsorboituvat metallin pinnalle ja syrjäyttävät vesimolekyylit. Kun reagoivan pinnan ala pienenee, korroosio kokonaisuutena hidastuu. Adsorptioilmiöt pienentävät metallin liukenemisnopeutta ja tämä tulkitaan anodisen polarisaation kasvuna. Adsorboitunut kerros on ohuimmillaan yhden atomikerroksen paksuinen, eikä sitä voida irrottaa metallin pinnalta kuten oksidikerrosta. Mitä on korkeampi pinnan potentiaali, sitä voimakkaammin hapettimen adsorptio tapahtuu. Potentiaalिन noustessa adsorptiokerroksen paksuuskin kasvaa, siihen tulee mukaan metallin atomeja sekä protoneja liuoksesta, ja adsorptiokerros alkaa muistuttaa epästökiometristä oksidia. [226]

Uhlig täsmensi passivoitumisen määritelmää 1948 niin, että passivoituminen on joko korroosionkestävyyttä, joka seuraa anodisen reaktion polarisoitumisesta tai korroosionkestävyyttä, joka metallilla on tietyssä korroosioympäristössä, vaikka termodynaamisesti sen pitäisi reagoida [40,226]. Ensimmäisen määritelmän mukaisia ovat esimerkiksi rauta, kromi, koboltti, nikkeli, titaani, molybdeeni ja niiden seokset. Toisen määritelmän mukaan passivoituvia metalleja ovat esimerkiksi sinkki, kadmium, kupari, magnesium, lyijy ja tina. Alumiini sopii kummankin määritelmän piiriin. Sekapotentiaaliteoriaan nojaten Wagner esitti vuonna 1957 edellä olevan ensimmäisen määritelmän niin, että metalli on passivoituva, jos sen korroosionopeus pienenee, kun korroosiopotentiaali ylittää tietyn arvon, tai jos sen korroosionopeus pienenee, kun ympäristössä olevan hapettimen pitoisuus ylittää tietyn arvon [35]. Standardin SFS-EN ISO 8044 mukainen määritelmä passivoitumiselle on korroosionopeuden pieneneminen, joka aiheutuu passiivikerroksesta. Passiivikerros taas on määritelmän mukaan ohut ja kiinnipysyvä suojaava kerros, joka muodostuu metallin pinnalle sen reagoidessa ympäristön kanssa.

Passivoituminen on mekanismista riippumatta potentiaalista riippuva ilmiö. Kuvassa 35 on esitetty passivoitumiseen ja passiivitilaan liittyviä potentiaaleja, joissa tapahtuu muutos materiaalin käyttäytymisessä, sekä passivoitumisilmiöön liittyviä virrantiheyksiä. Metallin ollessa vuorovaikutuksessa korroosioympäristön kanssa sillä on tietty korroosiopotentiaali E_{corr} , jossa se syöpyy korroosiovirrantiheydellä i_{corr} . Jos ympäristö muuttuu hapettavammaksi, metallin potentiaali kasvaa, ja korroosionopeuskin kasvaa. Tämä on aktiivisen liukenemisen alue. Liukenemisen virrantiheyden ollessa riittävän suuren metalli alkaa passivoitua virrantiheydellä i_{crit} [239]. Tätä virrantiheyttä vastaa passivoitumispotentiaali E_{pass} . Kun metalli on polarisoitunut korkeampaan potentiaaliin kuin E_{pass} , sen pinnalle alkaa muodostua suojaava adsorptio- tai reaktiotuotekerros. Passiivikerroksen muodostuminen tapahtuu potentiaalialueella, joka on passivoitumispotentiaalिन E_{pass} ja Fladen potentiaalिन E_F välissä. Fladen potentiaaliksi nimetty

ilmiö havaittiin 1911, kun passivoituneen metallin pinnan annettiin aktivoitua uudelleen. Tällöin potentiaali laski ensin tasaisesti, mutta tietyssä potentiaalissa tapahtui nopea lasku, ja metalli aktivoitui. Passiivitila muodostuu alueella passivoitumispotentiaalista E_{pass} Fladen potentiaaliin E_F . Yhdisteen muodostumisteorian mukaan tällä alueella tapahtuu suojaavan yhdisteen ydintyminen pinnan aktiivisiin paikkoihin ja kasvu pintaa peittäväksi [241]. Adsorptioteorian mukaan tällä alueella adsorboituneen hapettimen määrä kasvaa, kunnes se peittää pinnan [226]. Passiivialue ulottuu Fladen potentiaalista joko transpassiiviin potentiaaliin E_{trans} tai pistesyöpympotentiaaliin E_{pit} saakka [226,241,242]. Passiivialueella metalli liukenee hitaasti virrantiheydellä i_{pass} . Jos korroosioympäristössä ei ole passiivikerrosta tuhoavia aineita, passiivikerros alkaa liueta tai irrota kaasunkehityksen takia transpassiivissa potentiaalissa E_{trans} . Transpassiivilla alueella mitattu virta on osittain kaasunkehityksestä ja osittain metallin liukenemisestä johtuvaa. Jos korroosioympäristössä on esimerkiksi klorideja, jotka vaurioittavat passiivikerrosta paikallisesti, passiivikerrokseen tulee vaurioita, kun potentiaali on korkeampi kuin pistesyöpympotentiaali E_{pit} .



Kuva 35. Passivoitumiseen liittyvät potentiaalit ja virrantiheydet.

Passiivikerroksen muodostavat yhdisteet edellyttävät sopivia ympäristön olosuhteita, jotta ne voivat saostua. Belgialainen Marcel Pourbaix kehitti 1930- ja 1940-luvulla termodynaamisia tasapainodiagrammeja, joiden avulla voitiin arvioida olosuhteita, joissa tietty metalli voi syöpyä, passivoitua tai olla reagoimatta. Pourbaix-diagrammit tulivat yleiseen tietoon 1940-

luvun lopulla, kun Pourbaix'n väitöskirja käännettiin englanniksi [167]. Yksinkertainen raudan Pourbaix-diagrammi eli potentiaali-pH-diagrammi on esitetty kuvassa 36. Immuunialueella metallin potentiaali on termodynaamisessa tasapainopotentiaalissa tai sen alapuolella, joten metalli ei voi liueta. Aktiivialueella metalli liukenee, ja stabiili olomuoto on metalli-ioni tai jokin kompleksi, joka ei muodosta kiinteää yhdistettä. Passiivialueella metalli reagoi, koska potentiaali on termodynaamisen tasapainon yläpuolella, mutta liuenneet metalli-ionit muodostavat stabiileja yhdisteitä.

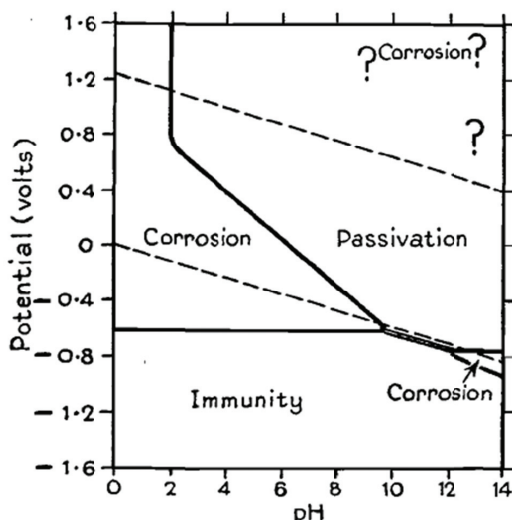


FIG. 21.—Domains of corrosion, immunity and passivation for iron.

Kuva 36. Raudan yksinkertaistettu Pourbaix-diagrammi [167].

Pourbaix kehitti 1970-luvulla menetelmän, jossa polarisaatiokäyrien ja E-pH-diagrammien tiedot yhdistettiin, kuva 37. Polarisaatiokäyrien ja E-pH-diagrammin avulla pystyttiin luomaan eräänlaisia metastabiileja termodynaamisia diagrammeja, joissa saatiin kuvattua myös paikallisen korroosion alueet. Kuvan 37 mittauksissa happamimmassa liuoksessa rauta ei passivoidu lainkaan. Korkeammalla pH-arvolla rauta passivoituu, mutta kloridit saavat aikaan epätäydellisen passivoitumisen tai pistesyöpymiä korkeimmilla potentiaaleilla. Kun pH on korkea, OH⁻-ionit kumoavat kloridien vaikutuksen ja rauta pysyy passiivisena. D.D. Macdonald on kehittänyt ajatusta edelleen 2000-luvulla yksinkertaisiksi kineettisiksi diagrammeiksi, Kinetic Stability Diagrams, koska passivoituminen on kineettinen eikä termodynaaminen ilmiö. Nämä diagrammit kuvaavat vain tietyn metallin passivoitumispotentiaalin ja transpassiivin potentiaalin riippuvuuden pH:sta, eikä niissä oteta huomioon eri yhdisteitä [243].

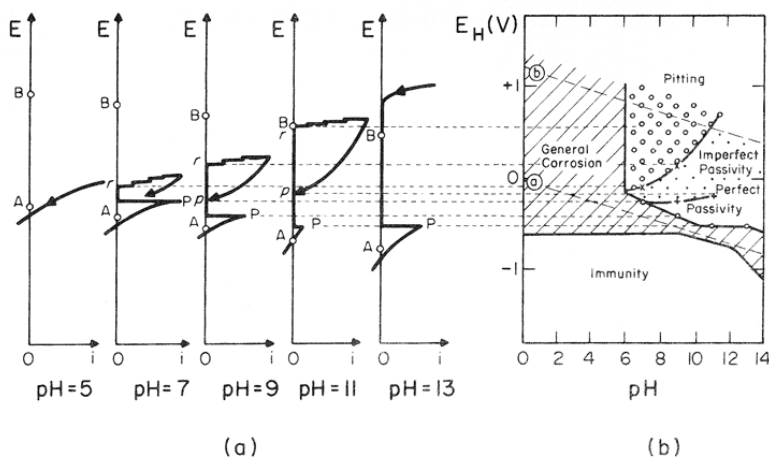


Figure 102. Behavior of iron in solutions containing chloride (355 ppm): (a) polarization curves in the presence of solutions, for pH 5 to 13; and (b) experimental conditions of immunity, general corrosion, perfect and imperfect passivity, and pitting. Protection potential against pitting.

Kuva 37. Metastabiilien faasien Pourbaix-diagrammi, joka saadaan yhdistämällä termodynaamiset tasapainot ja sähkökemialliset mitaukset [244].

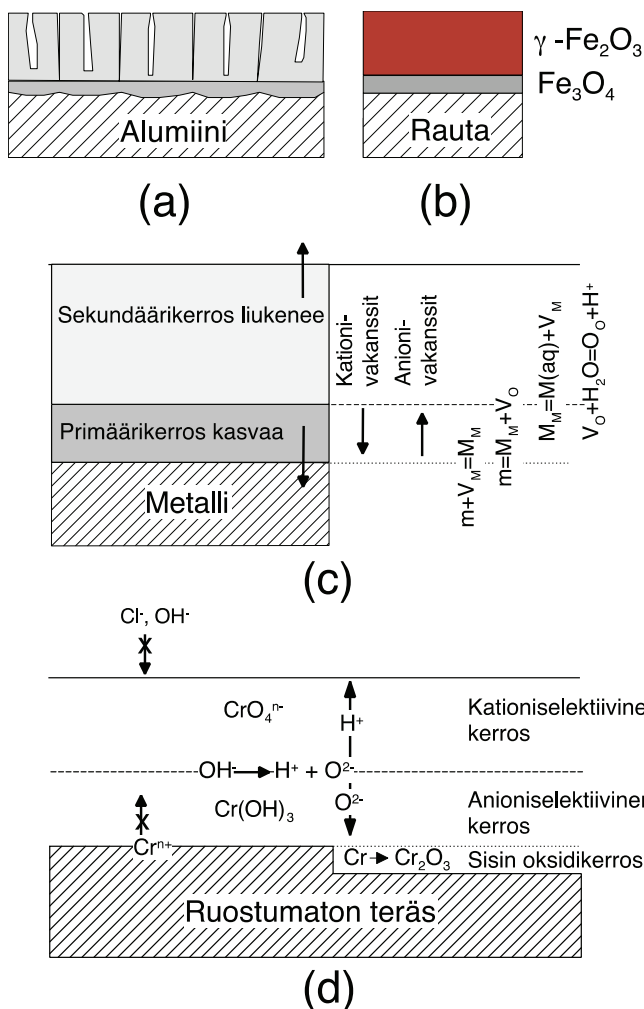
Passiivikerrokselle on kehitetty malleja 1900-luvun alusta saakka. Toisaalta esitettiin, että passiivikerros olisi kaksiulotteinen adsorptiokerros (esimerkiksi H.H. Uhlig), ja toisaalta, että kyseessä olisi kolmiulotteinen oksidikerros (esimerkiksi U.R. Evans). Oksidikerros passivoi metallin hidastamalla aineensiirtoa metallin ja ympäristön välillä, ja huonosti sähköä johtavana se hidastaa myös elektronien liikettä anodi- ja katodialueiden välillä. Mahdolliset puolijohdeomaisuudet vaikuttavat myös varausten siirtymiseen. Metalliseosten oksidikerroksessa on yhden tai useamman seosmetallin oksideja, ja jos metallilla on useampia hapetusasteita, oksidikerroksessa voi olla eri oksideja kerroksina. Adsorptiokerros taas passivoi pienentämällä reaktionopeuksia. Molemmat vaihtoehdot voitiin yhdistääkin. Esimerkiksi passivoitumisen alkuvaiheessa happi adsorboituu, mitä seuraa oksidikerroksen kasvu, tai matalissa potentiaaleissa raudan passivoi adsorboitunut happi ja korkeissa oksidi [226,245].

Nykyiset passiivikerrosten mallit perustuvat usein metallin pinnan atomien muodostamaan ohueen epästökiometriseen primäärikerrokseen, jonka päälle muodostuu paksumpi kerros primäärikerroksen kationien hydrolysoituessa [31]. D.D. Macdonald *et al.* esittivät 1981 ensimmäisen version "Point defect" -mallista, jota on kehitetty jatkuvasti [246]. Mallin perusajatus on, että passiivikerroksessa on metallin pinnalla ohut oksidinen sulku-kerros eli primäärikerros, jossa on pistemäisiä kationi- ja anionivakanssien

sekä välisija-atomien aiheuttamia rakennevirheitä, ja sulkukerroksen ulkopuolella on paksumpi oksidikerros, joka muodostuu sulkukerroksen läpi diffundoituneiden kationien hydrolysoituessa tai sulkukerroksen reagoiessa stabiilimmaksi yhdisteeksi. Sulkukerros kasvaa metallin pinnalta sisäänpäin, ulompi kerros liukenee ulkopinnaltaan, ja passiivikerrosta muodostavien ja sitä kuluttavien reaktioiden nopeuksien vastatessa toisiaan passiivikerros on stabiili [31,243,246]. Primäärikerroksen reagoiessa ulomman kerroksen tai liuoksen kanssa muodostuu kationivakansseja, jotka kulkeutuvat kohti metallia ja reagoivat metallin kanssa tuottaen primäärikerrokseen metalliatomeja. Metalli voi reagoida tuottaen primäärikerrokseen metalliatomeja ja anionivakansseja. Anionivakanssit kulkeutuvat primäärikerroksen läpi ulospäin ja reagoiessaan veden kanssa tuottavat happiatomeja ja vetyioneja. Metallista tulevat metalliatomit ja ympäristöstä tulevat happiatomit muodostavat primäärikerrosta, ja vetyatomit vuorostaan kuluttavat primäärikerrosta. Passiivikerros tuhoutuu, kun vakanssien määrä metallin ja primäärikerroksen rajapinnalla kasvaa liian suureksi [31].

Sakashita ja Sato kuvasivat 1978 passiivikerrosta bipolaarisella mallilla, jota C.R. Clayton *et al.* sovelsivat 1980-luvun puolivälissä ruostumattomiin teräksiin [247,248]. Bipolaarisen mallin mukaan passiivikerros perustuu metallin pinnalla olevaan kromioksidikerrokseen, jota suojaavat joko anioneja tai kationeja läpäisevät kerrokset. Kromioksidia lähinnä on anioniselektiivinen kerros, joka ei päästä liuenneita metalleja siirtymään liuokseen. Anioniselektiivisen kerroksen ulkopuolella on kationiselektiivinen kerros, joka ei päästä aggressiivisia anioneja, kuten klorideja, siirtymään metallin pinnalle. Bipolaarisen kerroksen hydrolyysi tuottaa H^+ -ioneja, jotka siirtyvät kationiselektiivisen kerroksen läpi liuokseen, ja OH^- -ioneja, jotka siirtyvät anioniselektiivisen kerroksen läpi metallin pinnalle ja jotka ylläpitävät kromioksidin tarvitsemaa riittävän korkeaa pH-arvoa.

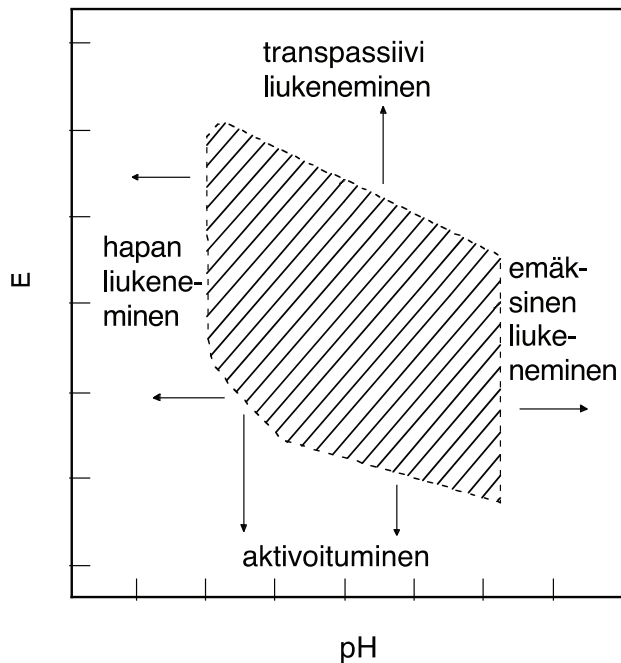
Eräitä passiivikerroksen malleja on esitetty kuvassa 38. Osa metalleista muodostaa eristäviä oksideja kuten alumiini, mutta niilläkin oksidikerros voi olla homogeeninen tai huokoinen. Puolijohtavat oksidikerrokset kasvavat ensin "high field" -mekanismilla, kunnes potentiaalinen kasvaessa oksidin liukeneminen ja hapenkehitys rajoittavat muodostuvan oksidikerroksen paksuutta. Tämä kasvumekanismi on esimerkiksi raudalla ja jalometalleilla. Jos metalli voi muodostaa oksideja eri hapetusasteilla, kuten kupari ja rauta, passiivikerroksessa voi olla syvyysuunnassa eri yhdisteitä. Jos liuoksessa on metallin ioneja, se voi muodostaa yhdisteitä, kuten esimerkiksi $FeOOH$. Metalliseoksissa voi potentiaalista ja metallien erilaisista liukenemisnopeuksista riippuen muodostua konsentraatiogradientteja passiivikerrokseen. [194]



Kuva 38. Passiivikerrosten malleja, (a) alumiinin sulkukerros ja sen päällä huokoinen hydroksidikerros viitteen [249] mukaan, (b) raudan useamman eri hapetusasteen oksidin malli viitteen [250] mukaan, (c) "point defect" -malli viitteen [31] mukaan ja (d) ruostumattoman teräksen bipolaarinen malli viitteiden [247,248] mukaan.

Passiivitila ei ole pysyvä olotila, ja metalli voi aktivoitua uudelleen kun ympäristön olosuhteet muuttuvat. Pourbaix'n termodynaamisen tarkastelun perusteella passivoiva yhdiste on pysyvä vain tietyllä potentiaali-pH-alueella. Kuvassa 39 on Pourbaix-diagrammin avulla esitetty tapoja, joilla passivoitunut metalli voi aktivoitua ja alkaa syöpyä. Todellisuudessa passiivialueen rajat eivät yleensä ole samoja kemiallisia tasapainoja, joiden perusteella Pourbaix-diagrammit lasketaan. Passiivialueen potentiaalinalaraja on Flade-potentiaali E_F , joka voi olla huomattavasti korkeampi kuin esimerkiksi oksidien termodynaamiset tasapainopotentiaalit. Passiivialueen

potentiaalin yläraja on transpassiivin liukenemisen tai pistekorroosion alkaminen. Transpassiivi liukeneminen voi alkaa termodynaamisesta stabiilien liukoisten ionien muodostumisesta [194] tai kun potentiaalin kasvaessa passiivikerroksen rakennevirheiden määrä kasvaa liian suureksi ja passiivikerros hajoaa [31,241]. 1990-luvulta alkaen kehitettyjen transpassiivin liukenemisen mallien mukaan transpassiivilla alueella metalliseoksen passiivikalvon liukenemiseen vaikuttavat metallien liukenemisnopeudet, metallien suhteelliset pitoisuudet passiivikalvossa, ympäristön happamuus sekä eri anionien pitoisuudet, *e.g.* [251,252]. Adsorptiteorian mukaan potentiaalin muuttuessa katodiseen suuntaan metalli aktivoituu uudelleen, koska adsorboitunut hapetin pelkistyy tai koska pinnalle kertyy vetyä, joka estää hapettimen ja metallin väliset sidokset. Aggressiiviset anionit kuten halidit kilpailevat hapettimen kanssa adsorptiosta metallin pinnalle. Jos halidien määrä on riittävän suuri, metalli alkaa taas liueta [226]. pH:n laskiessa passivoitumispotentiaalin ja transpassiivin potentiaalin ero pienenee, ja pH:n ollessa liian matala metalli alkaa syöpyä. Ilmiö on esitetty muun muassa Macdonaldin kehittämissä kineettisissä stabiilisuudsiagrammeissa [243]. pH:n noustessa useat metallit muodostavat liukoisia komplekseja, ja silloin passiivikerros tuhoutuu.



Kuva 39. Passiivikerroksen tuhoutuminen, kun passiivialueelta siirrytään liian matalaan tai korkeaan pH-arvoon tai liian matalaan tai korkeaan potentiaaliin.

Passivoituminen voi tapahtua, jos sekä termodynaamiset että kineettiset edellytykset ovat täyttyneet. Termodynaamiset edellytykset ovat pysyvien reaktiotuotteiden muodostumisen tarkasteltavassa ympäristössä. Termodynaamisia edellytyksiä voidaan tarkastella Pourbaix-diagrammien avulla. Kineettiset edellytykset passivoitumiselle ovat riittävän nopea metallin liukeneminen, jotta metallikonsentraatio pinnalla on riittävän suuri reaktiotuotteen muodostumiselle. Passivoitumisen termodynamiikka ja kineetiikka alkoivat hahmottua 1930- ja 1940-luvulla. Passivoitumisen tarkemat vaiheet ja passiivikalvojen mallit ovat olleet tutkimuksen kohteina 1940-luvulta saakka. Yleistä kaikkiin metalleihin ja ympäristöihin soveltuva teoriaa passivoitumisesta, passiivikalvon rakenteesta ja passiivikalvon tuhoutumisesta ei ole kehitetty, mutta usean korroosiojärjestelmän metallin ja ympäristön välinen vuorovaikutus osataan nykyään kuvata.

4.10 Korkealämpötilakorroosion teoriat

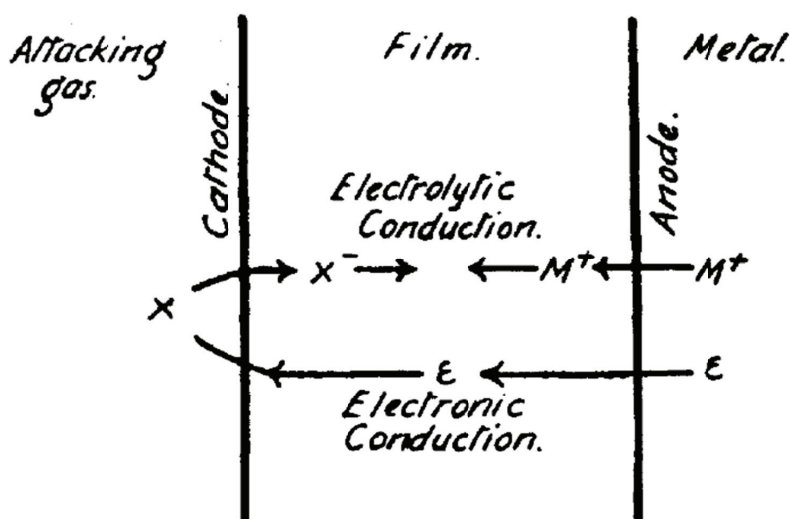
Metallien korkealämpötilakorroosio käsittää erilaisia mekanismeja, joilla tuhoutuminen tapahtuu. Metallien vaurioituminen ja tuhoutuminen voi olla hapettumista oksidiksi, reagoimista sulfidiksi, hiilettymistä, matalassa lämpötilassa muodostuvien yhdisteiden muodostumista jne. Korkealämpötilakorroosion olennainen piirre on se, että mukana ei ole liuosfaasia, vaikka reaktiot voivat tapahtua suhteellisen matalissa lämpötiloissa. Hapettuminen on yleisin korkean lämpötilan korroosionmuoto, ja siinä metalli reagoi ympäristön ilman tai hapen kanssa. Metallista ja sen seostuksesta riippuen hapettuminen voi olla jatkuvaa tai hidastuvaa, jos pintaan muodostuu suojaava oksidikalvo. Matalilla hapen osapaineilla muut reaktiot, kuten sulfidoituminen ja pelkistyminen, saattavat muodostua tärkeimmiksi.

Korkealämpötilakorroosio alkoi olla merkittävä ongelma 1800- ja 1900-lukujen vaihteesta alkaen [253]. Korkean lämpötilan tuhoutumisilmiöt vaikuttivat sekä kemianteollisuudessa että energiantuotannossa. Korkealämpötilakorroosion tutkimus alkoi 1920-luvulla ja laajeni 1900-luvun puolivälin jälkeen. Evansin mukaan tutkimus alkoi N. Pillingin ja R. Bedworthin artikkelista ”The oxidation of metals at high temperatures” vuonna 1923 [164], mutta Schützen mukaan Langmuir oli tutkinut wolframin hapettumista 1913 ja Tammann oli määritellyt hapettumislakeja hopealle jodiympäristössä 1920 [253]. Pilling ja Bedworth tarkastelivat puhtaiden metallien hapettumista esiselvityksenä korkeisiin lämpötiloihin tarvittavien seosten korroosionkestävyydelle [254]. Metallit voitiin jakaa jaloihin ja epäjaloihin sillä perusteella, mikä on metallioksidin muodostumiseen tarvittava hapen osapaine metallin sulamispisteen lähellä. Jos tarvittava hapen osapaine on suurempi kuin hapen osapaine ilmassa, metalli on jalo

eikä hapetu. Jos taas metalli on epäjalo, oksidi voi joko höyrystyä kuten molybdeenioksidi MoO_3 tai metalli voi muodostaa joko kattavan tai huokoisen oksidikerroksen. Oksidikerroksen tiiveyttä arvioitiin yhtälön (39) kuvaamalla suhteella. Jos suhde oli 1 tai enemmän, metallin pinnalle kykeni muodostumaan oksidikerros, joka suojaasi enemmältä hapettumiselta.

$$\frac{W \cdot d}{w \cdot D} = \frac{\text{oksidin moolimassa} \cdot \text{metallin tiheys}}{\text{metallin atomimassa} \cdot \text{oksidin tiheys}} \quad (39)$$

Pilling ja Bedworth johtivat artikkelissaan myös hapen diffuusion perustuvan parabolisen nopeuslain $W^2 = kt$, eli painon nousu riippuu ajan neliöjuuresta [254]. Oksidikerroksen kasvumekanismia selvitti englantilainen L.B. Pfeil osoittaen, että hapettumisessa oksidikerroksen kasvu tapahtuu enemmän ulkopinnalla ja metalliatomien liikkeellä ulospäin kuin happiatomien liikkeellä sisäänpäin [35,164]. Saksalainen kemisti Carl Wagner osoitti 1933, että parabolinen nopeuslaki selittyy happiatomien diffuusiolla pintakerroksen läpi [242]. Parabolinen nopeuslaki selittyy myös sillä, että pinnalla tapahtuvat ilmiöt muodostavat korroosiokennon, jossa metalli hapettuu pinnalla ja happi pelkistyy oksidikerroksen ulkopinnalla, kuva 40. Koska aineensiirto oksidikerroksen läpi tapahtuu ionien eikä atomien liikumisena, oksidikerros vastaa vesiliuoksessa tapahtuvan korroosion elektrolyyttiä [35].

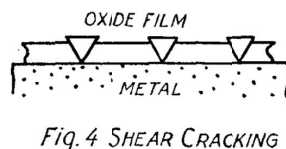
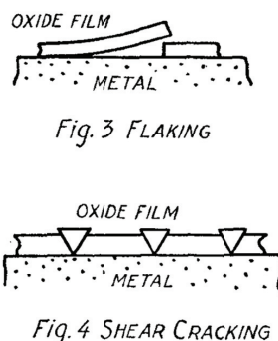
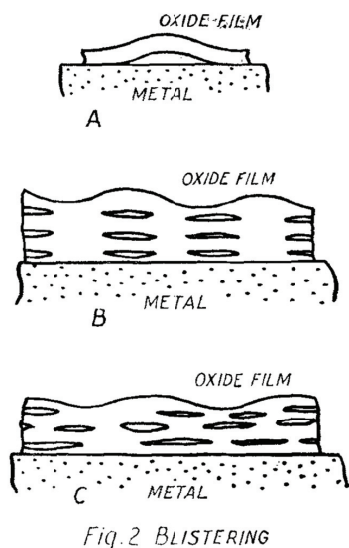


Kuva 40. Korkean lämpötilan hapettumisen, hopean tummumisen ja muiden ilman liuosfaasia tapahtuvien korroosioilmiöiden sähkökemiallinen mekanismi 1930-luvulta [255].

Wagnerin mukaan metallin pinnalle muodostuva reaktiotuotekerros on yleensä suojaava, jos se on sähköisesti eristävä [164]. Parabolinen nopeuslaki on toimiva selitys silloin, kun oksidikerroksen sähkönjohtavuus noudattaa Ohmin lakia, mutta se ei toimi hyvin ohuilla kerroksilla [242]. N.F. Mottin mukaan eristävällä oksidikerroksella, kuten alumiinilla, oksidikerroksen kasvu noudattaa parabolista nopeuslakia vain lyhyen aikaa, ja sen jälkeen oksidikerroksen kasvu pysähtyy. Elektroneilla ei ole enää riittävästi energiaa kulkea oksidikerroksen läpi, vaikka pieni osa niistä voikin tunnetuista [256]. Englantilaiset Hoar ja Price kehittivät ja yksinkertaistivat Wagnerin teorioita 1930-luvun lopulla. Kuvan 40 mallin perusteella hapettumisilmiötä kuvaavaan paraboliseen nopeuslakiin kyettiin liittämään sähkökemiallisten reaktioiden ajava voima, aineensiirtoilmiöt ja reaktiotuotekerroksen sähköinen vastus. Hoarin ja Pricen muotoilemassa yhtälössä (40) η on muodostuvan reaktiotuotteen ainemäärä, E_0 on reaktioiden välinen potentiaaliero, n_1 , n_2 ja n_3 ovat kationien, anionien ja elektronien kuljetusluvut, κ on reaktiotuotteen ominaisjohtokyky, A on reagoiva pinta-ala, ρ on reaktiotuotteen tiheys, F on Faradayn vakio, J on reaktiotuotteen sähkökemiallinen ekvivalentti ja t on aika [255].

$$\eta^2 = \frac{2E_0(n_1 + n_2)n_3\kappa A^2\rho}{FJ} \cdot t \quad (40)$$

Korkealämpötilakorroosion, pinnan hapettumisen ja muiden ilman liuosfaasia tapahtuvien korroosioilmiöiden teoria muotoutui siis 1920- ja 1930-luvuilla, kun hapettumisen nopeuslait kehitettiin. Puhdas hapettuminen ei kuitenkaan kykene kuvaamaan kaikkia korkeissa lämpötiloissa tapahtuvien korroosioilmiöiden mekanisme, sillä oksidikerrokseen tulee erilaisia vaurioita, eivätkä kaikki reaktiot ole hapen aikaansaamia. Evans kuvasi vuonna 1947 erilaisia hapettumakerrosten vaurioitumismekanismeja [257]. Pintakerroksen paksuuden oletettiin kasvavan lineaarisen, parabolisen tai logaritmisin nopeuslain mukaan. Mikäli kasvumekanismi häiriintyy, kerrokseen muodostuu erilaisia vaurioita, kuva 41. Vaurioiden syynä Evans piti kasvavaan oksidikerrokseen jääviä puristusjännityksiä. Jännityksiä voi esiintyä vaaka- ja pystysuuntaisina, ja oksidikerros pyrkii vapautumaan jännityksistä erilaisilla muodonmuutoksilla. Kuplimista (blistering) voi esiintyä silloin, kun adheesio on huono, mutta yhdisteen koheesio on suuri. Halkeilua (shear cracking) voi esiintyä, kun adheesio on hyvä, mutta koheesio on heikko. Hilseilyä (flaking) voi esiintyä, kun oksidin adheesio metalliin on huono ja uutta oksidia alkaa kasvaa vanhan alle. Hilseily voi johtua myös hyvin lähellä toisiaan olevien huokosten yhdistymisestä.



Kuva 41. Oksidikerrosten vaurioitumismekanismeja, vasemmalla kupli-
minen, oikealla hilseily ja halkeilu [257].

Per Kofstad kuvasi tarkemmin korkealämpötilan hapettumiseen liittyvät mekanismit 1960-luvulla ja laajemmin korkealämpötilakorroosioon liittyvät mekanismit 1980-luvulla. Kofstadin mukaan hapettumakerroksen kasvu alkaa hapen adsorptiolla metallin pinnalle. Tämän jälkeen oksidia ydintyy pinnalle, se kasvaa pinnan suunnassa, ja samalla happea liukenee metalliin. Kun oksidikerros kattaa pinnan, se alkaa kasvaa paksuutta kuvan 40 esittämän mekanismin mukaan. Samalla voi tapahtua metallin sisäistä hapettumista, jos happea on liennut metalliin. Hapettumisen alkuvaihe käsittää siis adsorption, oksidin ydintymisen ja kasvun ensin pinnan suunnassa ja sitten pintaa vasten kohtisuorassa. Hapettumisen alkuvaihe päättyy, kun pinta on oksidikerroksen peittämä, ja reaktionopeus riippuu siirtoilmiöistä oksidikerroksen läpi. Oksidikerroksen paksuuden kasvaessa se alkaa halkeilla ja kerrokseen tulee huokosia ja muita rakennevirheitä, jotka mahdollistavat nopeamman aineensiirron metallin ja ympäristön välillä kuin pelkkä oksidin lävitse tapahtuva diffuusio. Jos oksidikerroksen vauriot kasvavat riittävän suuriksi, aineensiirto metallin ja ympäristön välillä on nopeaa, eikä oksidikerros enää suojaa. [258]

Metallin hapettuminen voi noudattaa logaritmisia tai käänteislogaritmisia nopeuslakia, kuten passiivikerroksen kasvua kuvaavat yhtälöt (36) ja (37). Logaritmiset nopeuslait pätevät yleensä matalissa lämpötiloissa, korkeintaan 300–400 °C. Logaritmisten nopeuslakien mukaan reaktio on aluksi melko nopea, mutta muuttuu pian hyvin hitaaksi. Reaktionopeutta

voi määrätä elektronien tai ionien kulkeutuminen oksidikerroksen läpi, kemisorptio pinnalle tai huokosten muodostuminen oksidiin. Parabolisessa nopeuslaissa nopeutta määräävä tekijä on diffuusio oksidikerroksen läpi. Lineaarisen nopeuslain vallitessa hapettumisnopeus pysyy vakiona, ja reaktionopeuden voi määrätä pinnalla tai faasirajalla tapahtuvan reaktion nopeus, reagoivien aineiden adsorptio pinnalle tai aineensiirto muuttumatoman reaktiotuotekerroksen läpi. Jos reaktionopeuteen vaikuttaa samanaikaisesti useita tekijöitä, nopeuslaki voi olla esimerkiksi kuutiollinen tai nopeuslaki muuttuu reaktiotuotekerroksen kasvaessa. [258]

Metallin reaktiot kaasufaasin kanssa riippuvat voimakkaasti kaasufaasissa olevien aineiden pitoisuuksista tai aktiivisuuksista. Happea sisältävässä atmosfäärissä tapahtuvan pinnan hapettumisen lisäksi korkeissa lämpötiloissa voi tapahtua metallin sisäistä hapettumista, sulfidoitumista, typettymistä, hiiletymistä, hiilenkatoa, halidien aikaansaamaa korroosiota, sulien suolojen aikaansaamaa korroosiota, vedyn aiheuttamia vauriota, saostumien alla tapahtuvaan korroosiota sekä näihin yhdistettynä esimerkiksi partikkelierosiota tai jännityskorroosiota. Metallin sisällä tapahtuvien yhdisteiden muodostuminen on mahdollista silloin, kun ympäristössä olevan reagoivan aineen aktiivisuus on niin pieni, että se mieluummin liukenee metalliin kuin muodostaa yhdisteen pinnalla. Liennut aine diffundoituu metallin sisällä, kunnes se muodostaa stabiileimman mahdollisen yhdisteen jonkun seoksen sisältämän metallin kanssa. Ympäristöstä tulevan aineen diffuusion metallin sisälle on oltava nopeampaa kuin metallin diffuusion kohti kaasufaasia. Wagner kehitti yksinkertaisen yhtälön tämän tilanteen arvioimiseksi vuonna 1959 (41)

$$X = \left[\frac{2 \cdot N^S \cdot D}{v \cdot N_B^I} \cdot t \right]^{1/2} \quad (41)$$

missä X on reagoivan kaasumaisen aineen tunkeutumisvyvyys ajanhetkellä t, N^S on kaasumaisen aineen pintakonsentraatio, D on reagoivan aineen diffuusiokerroin, t on aika, v on reagoivan aineen pintakonsentraation suhde aineen pitoisuuteen muodostuvassa yhdisteessä ja N_B^I on aineen pintakonsentraatio alussa [259].

Sulfidoitumisessa metalli reagoi ympäristössä olevan rikin kanssa. Sulfidikerrosten muodostuminen tapahtuu periaatteessa samalla tavalla kuin oksidikerrosten, mutta sulfidikerrosten adheesio on huonompi, ja ne ovat usein huokoisia eivätkä siksi suojaa. Sulfidoituminen aiheuttaa ongelmia polttoprosesseissa sekä petrokemian ja kemian prosesseissa, joissa rikkiä on polttoaineiden tai raaka-aineiden epäpuhtautena [259-261]. Rikkivedyn havaittiin 1920-luvulla aiheuttavan terästen korroosiota öljynjalostuksessa

yli 200 °C:n lämpötiloissa, ja korroosiota pyrittiin aluksi estämään lisäämällä syötteeseen emästä [44]. Teräkset, nikkeli- ja koboltiseokset saattoivat kaikki kärsiä sulfidoitumisesta, koska niitä käytettiin lämpötila-alueilla, joissa saattoi muodostua matalalla sulavia metallien rikkiyhdisteitä [79]. Erityisesti nikkeliseokset ja runsaasti nikkeliä sisältävät teräkset olivat herkkiä sulfidoitumiselle, koska nikkeli ja sen sulfidit muodostavat matalassa lämpötilassa sulavan eutektisen liuoksen. Sulfidoituminen tapahtuu yleensä matalammassa lämpötilassa ja nopeammin kuin hapettuminen. Sulfidoituminen on mahdollista, kun ympäristön hapen osapaine on niin pieni, että sulfidien muodostuminen on oksideja todennäköisempää. Kromin, alumiinin ja piin todettiin 1930-luvulla parantavan terästen sulfidoitumisen kestävyyttä, mutta seosaineiden vaikutus ei ollut yhtä voimakas kuin hapettumisen estämisessä [79]. Nykyään sulfidoitumiseen liittyvät ongelmat jaetaan ympäristön mukaan. Hankalimpia ovat sulfideja muodostavat pelkistävät olosuhteet (H_2S , S), kuten polttoprosessit ilma-alimäärällä sekä tietyt öljynjalostuksen ja petrokemian prosessit. Vähemmän hankalia ovat sekä pelkistäviä että hapettavia aineita sisältävät olosuhteet, kuten esimerkiksi hiilen kaasutus. Helpoimpia ovat hapettavat olosuhteet, joissa on rikkiyhdisteitä (SO_2 , SO_3), esimerkiksi poltto ilmaylimäärällä [261].

Typettyminen on mahdollista tyypeä sisältävissä ympäristöissä, esimerkiksi N_2+H_2 yli 1000 °C lämpötiloissa ja erityisesti NH_3 , kun suojaava oksidikerros vaurioituu. Sulfidoitumisen tavoin typettyminen on hankalinta pelkistävissä olosuhteissa, joissa oksidia ei muodostu. Typettyminen saa aikaan yleensä sisäistä nitridien muodostumista, mutta alle 650 °C lämpötiloissa voi muodostua myös kattava nitridikerros. Typettyminen voi olla ongelma kemianteollisuuden prosesseissa, joissa valmistetaan typpiyhdisteitä, esimerkiksi ammoniakkia, typpihappoa, melamiinia jne. Typettymistä voi tapahtua myös suihkumoottoreiden turbiinien siivissä syklisen lämpötilan vaihtelun takia. Typettymiselle alttiit seokset sisältävät voimakkaita nitridien muodostajia, kuten Ti, Al ja Mo. Matalissa lämpötiloissa, luokkaa 500–550 °C, austeniittiset ruostumattomat teräkset voivat kestää riittävän hyvin, mutta korkeammassa lämpötiloissa on käytettävä nikkeli- tai koboltipohjaisia seoksia. Korkeisiin lämpötiloihin tarkoitetut nikkeliseokset on usein lujitettu $Ni_3(Al,Ti)$ -erkaumilla, ja nitridien muodostuminen haurastuttaa metallin. [261]

Hiilettymisessä hiili liukenee ympäristöstä metalliin, mitä seuraa joko kaasumaisten reaktiotuotteiden haihtuminen tai karbidien muodostuminen raerajoille ja rakeiden sisälle. Hiilettymistä tapahtuu lähinnä hiilimonoksidia tai hiilivetyjä sisältävissä pelkistävissä ympäristöissä, kuten esimerkiksi öljynjalostuksessa ja petrokemianteollisuudessa. Eräs merkittävimmistä hiilettymisen aiheuttamista ongelmista on ollut teräksisten uuniputkien

tuhoutuminen eteenin krakkauksessa. Hiilettymisessä ympäristön hiili reagoi karbidinmuodostajien kanssa (Cr, Nb, W, Mo, Ti) yleensä yli 815 °C lämpötiloissa. Hiilettyminen johtaa hapettumisenkestävyyden huononemiseen ja sisäisten karbidien muodostumiseen, jolloin mekaanisia ominaisuuksia heikentyvät. Hyvin voimakas pinnan hiilettyminen lämpötila-alueella 480–815 °C voi johtaa nopeaan korroosioon, jossa metallia irtoaa pinnalta [261]. Tämä ”metal dusting” voi tapahtua, kun hiilen aktiivisuus on korkea, esimerkiksi $\text{CO} + \text{H}_2$ -ympäristöissä, ja hiili liukenee metalliin niin nopeasti, että se ei muodosta kerroksia metallin pinnalle. Metalliin liuennut hiili muodostaa grafiittia, joka hajoaa tuottaen nokea, oksideja, karbideja ja metallipölyä. Puhtailla metalleilla ja niukkaseosteisilla seoksilla ”dusting” saa aikaan melko tasaista korroosiota, mutta voimakkaasti seostetuilla seoksilla korroosio on hyvin paikallista [261].

Halidien aiheuttama korroosion kiihtyminen perustuu siihen, että ne muodostavat metallin kanssa matalalla sulavia tai höyrystyviä yhdisteitä. Helposti reagoivat yhdisteet johtavat oksidikerroksen vaurioitumiseen ja irtoamiseen. Jos ympäristössä on vesihöyryä, se voimistaa halidien vaikutusta. Kloridit voivat aiheuttaa sisäisiä huokosia ja raerajoja pitkin etenevää korroosiota. Kloridien aiheuttamaa korroosiota on esiintynyt, kun polttoaineena on käytetty kloridipitoista hiiltä. Yhdyskuntajätteen polton alkaessa 1960-luvulla klorideista tuli merkittävä ongelma lähinnä jätteessä olleen muovin takia. Kemianteollisuudessa on useita klooria käyttäviä tai sitä tuottavia prosesseja. Lämpötilasta riippuen joko kromi- tai alumiiniseostus suojaa. Nikkeliseosten on jo 1940-luvulla todettu kestävän paremmin kuin terästen. Pelkistävässä olosuhteissa seosaineet Mo ja W voivat olla haitallisia teräksissä, mutta hyödyllisiä nikkeliseoksissa. Fluoridit saavat aikaan varsin tasaisena etenevää sisäistä korroosiota. Fluoridien aiheuttamaa korroosiota vastaan nikkelin ja Monelin voivat olla kestäviä, mutta niiden mekaaninen kestävyys ei aina ole riittävä korkeissa lämpötiloissa. [261]

Katastrofaalinen hapettuminen (”catastrophic oxidation”, ”accelerated oxidation”, ”hot ash corrosion”) eli matalalla sulavien yhdisteiden muodostuminen metallin pinnalle voi johtaa paljon nopeampaan korroosioon kuin hapettuminen. Katastrofaalista hapettumista havaittiin 1930-luvulla ruostumattomilla teräksillä, joissa oli vain 0,04 % booria, ja 1950-luvulla ruostumattomilla teräksillä, joihin oli seostettu muutamia prosentteja molybdeenia tai vanadiinia. 1950-luvulla sama ilmiö havaittiin kattiloissa ja kaasuturbiineissa, joissa käytettiin polttoaineena vanadiinia sisältäviä öljyläätuja [35]. Vanadiini hapettuu oksideiksi, jotka voivat reagoida rikkiyhdisteiden kanssa vanadaateiksi, ja niiden sulamispisteet voivat olla alle 400 °C [258]. Sulat vanadaatit kykenevät liuottamaan oksideja, jolloin suojaavat reaktiotuotekerrokset kuluvat pois, ja sulassa tilassa myös hapen diffuusio

metallin pinnalle on nopeaa. Kromiseostusta lisäämällä voidaan usein estää yhdisteiden ja saostumien alla tapahtuvaa korroosiota [261].

Kuumakorroosio ("hot corrosion") on toinen korkealämpötilakorroosion mekanismi, johon liittyy sulan yhdisteen muodostuminen metallin pinnalle. Kuumakorroosiota tapahtuu korkeissa lämpötiloissa ja hapettavissa olosuhteissa rikkiyhdisteiden läsnä ollessa. Kuumakorroosiota havaittiin 1940-luvulla lämpökattiloiden putkistoissa saostumien alla ja 1950-luvulla suihkukoneiden turbiineissa, kun sulaa natriumsulfaattia muodostui polttoaineen sisältämän rikin ja ilman natriumkloridin reagoidessa. Vietnamin sodan aikana ilmiö oli yleinen suihkuturbiineissa, kun lentokoneiden ja helikoptereiden moottorit olivat jatkuvassa meri-ilmastorasituksessa. Vaurioituneissa osissa havaittiin sulfidien muodostumista raerajoille, ja siksi kuumakorroosiosta käytettiin aluksi termiä sulfidoituminen, joka nykyään tarkoittaa vain sulfidien muodostumista ilman sulaa suolakerrosta. Kuumakorroosio on mekanismiltaan samantapainen kuin ilmastollinen korroosio. Kuumakorroosiossakin reaktiot ovat sähkökemiallisia, ja ne tapahtuvat ohuessa nestekerroksessa. Ilmastollisessa korroosiossa katodisen reaktion lähtöaine on ilman happi, mutta kuumakorroosiossa katodisena reaktiona on erilaisten rikkiyhdisteiden kuten rikkiatrioksidin pelkistyminen. [262]

Korkeisiin lämpötiloihin tarkoitettujen materiaalien pitää kestää reaktiota ympäristön kanssa, virumista, lämpölaajenemista ja lämpöshokkeja. Useissa polttoprosesseissa ja petrokemian prosessien tietyissä vaiheissa kaasuvirrassa on mukana myös partikkeleita, jotka voivat aiheuttaa mekaanista eroosiota. Korkeat lämpötilat voivat voimistaa partikkelierosiota, koska materiaalien kovuus pienenee [261]. Korkeita lämpötiloja kestävien materiaalien kemiallinen kestävyys perustuu kromi-, nikkeli-, alumiini- ja piiseostukseen. Korroosionkestävyys kasvaa, kun seosainepitoisuus kasvaa. Teräksen kromiseostus yleistyi ruostumattomien terästen kehityksen myötä 1920–1930-luvuilla [79]. Austeniittiset ruostumattomat teräkset kestävätkä hapettumista paremmin kuin 9 %, 12 % tai 17 % kromia sisältäneet seokset. Nikkelipohjaiset superseokset korvasivat 1940-luvulta alkaen ruostumattomia teräksiä. Jos käyttölämpötila on yli 1200 °C, Cr_2O_3 ei enää suojaa hapettumiselta, ja silloin käytetään alumiiniseostusta. Sulfidoitumista vastaan kestävimpiä ovat kobolttipohjaiset seokset. Tyytymistä vastaan kestävimpiä ovat nikkeli- ja kobolttipohjaiset seokset. Kromi- ja piiseostus suojaavat hiilettymistä vastaan. Klorideja ja katastrofaalista hapettumista vastaan auttaa kestävämpi oksidikerros, joka saadaan esimerkiksi kromiseostusta lisäämällä. Kuumakorroosiota vastaan kestävyyttä voidaan parantaa lisäämällä kromiseostusta, mutta esimerkiksi kobolttipohjaiset seokset kestävätkä kuumakorroosiota korkeissa lämpötiloissa mutta eivät matalissa [261].

Tyhjösulatuksen ja harvinaisten maametallien seostamisen havaittiin 1930-luvulla parantavan nikkelikromiseosten hapettumisenkestävyyttä korkeissa lämpötiloissa [67]. Vuonna 1935 patentoitiin harvinaisten maametallien lisääminen nikkeli- ja krominikkeliseoksiin, millä saatiin pidennettyä toistuvasti kuumenevien ja jäähtyvien lämmityselementtien kestokäyttöä, esimerkiksi Heraeus-Vakuumschmelze AG:n Br. Pat. 451,601 sekä W.T. Griffithsin ja L.B. Pfeilin Br. Pat. 459,848. Patentit käsittivät yleisesti kaikkien harvinaisten maametallien käytön, mutta erikseen mainittiin cerium tai pikemminkin kaupallisen puhdas cerium, joka sisälsi epäpuhtauksina muita harvinaisia maametalleja. Griffithsin ja Pfeilin patenteissa esitettiin myös metallin epäpuhtauksien poisto maa-alkalimetallin, lähinnä kalsiumin, avulla ennen harvinaisten maametallien seostamista. Harvinaisten maametallien seostaminen enimmillään 0,5 % pitoisuudella paransi oksidikerrosten adheesiota, ja hidasti niiden kasvua [253]. Tämä ”rare earth effect” tai ”reactive element effect” muodosti tärkeän perusratkaisun korkean lämpötilan seosten kestävyydelle.

Korkealämpötilasovelluksissa käytetään myös erilaisia pinnoitteita suojaamaan kappaleita ja rakenteita. Pinnoitteilla suojataan tyypillisesti metalleja, jotka ovat käyttökohteessa edullisia tai riittävän lujia, mutta eivät kestä hapettumista. Pinnoitteiden sisältämä alumiini, kromi tai pii hapettuu ja muodostaa suojaavaa oksidia. Pinnoitteita voidaan valmistaa diffuusiopinnoittamalla, termisellä ruiskutuksella, kaasufaasipinnoituksella, claddingilla jne. Nikkeliseoksille valmistetaan alumiini- ja kromialumiinipinnoitteita, teräksille kromipinnoitteita, refraktorimetalleille piipinnoitteita lyhytaikaiseen erittäin korkean lämpötilan rasitukseen, superseoksille Ni-Cr-Al ja Co-Cr-Al-pinnoitteita, jotka sisältävät Y tai Hf, eri metalleille oksidipinnoitteita, teräsputkille ruostumattomia teräspinoitteita claddingilla jne. [259].

Lämpösuoja-pinnoitteet (”thermal barrier coatings”, TBC) ovat eräs ratkaisu materiaalien suojaamiseksi. Pinnoitteet valmistetaan heikosti lämpöä johtavista oksideista, ja niitä käytetään sekä eristämään että estämään kappaletta reagoimasta ympäristön kanssa. Lämpösuoja-pinnoitteissa on yleensä useita kerroksia, joilla varmistetaan pinnoitteen kiinnipysyvyys, estetään pinnoitteen ja perusaineen sekoittuminen diffuusion takia ja estetään perusainetta reagoimasta. Ensimmäiset lämpösuoja-pinnoitteet otettiin käyttöön lentokoneiden suihkumoottoreissa 1950-luvulla, ja niissä käytettiin CaO- tai MgO-stabiloituja alumiini- ja zirkonioksiedeja [259]. Yttriumstabiloitu zirkonioksidi on nykyään yleinen TBC-materiaali, koska sillä on eräs pienimmistä lämmönjohtavuuksista noin 1000 °C:n lämpötiloissa.

4.11 Korroosionmuodot

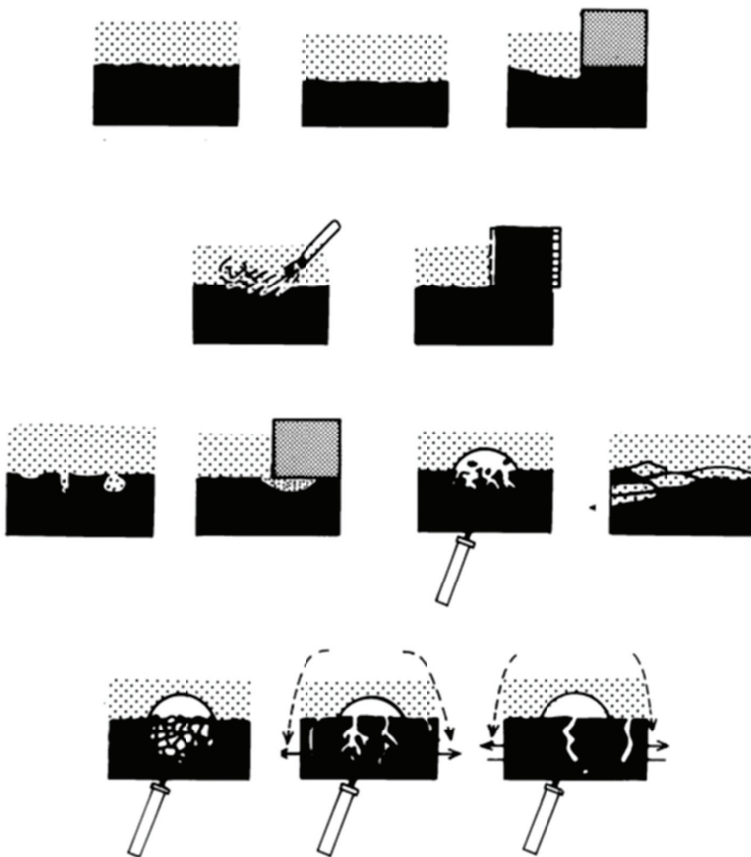
Kun teräsrakenteiden käyttökohteiden määrä kasvoi, korroosiota alettiin havaita muissakin muodoissa kuin yleisenä tai pistemäisenä ruostumisena. Uusia korroosionmuotoja havaittiin maahan upotetuissa rakenteissa, värähtelevissä koneissa ja laitteissa, korkean lämpötilan sovelluksissa ja nopeasti virtaavissa liuksissa. Korroosiotutkimus keskittyi lähes pelkästään raudan ja teräksen yleiseen korroosioon ja pistemäiseen korroosioon 1910-luvulla saakka. Vuosien 1910 ja 1920 välillä ilmestyivät ensimmäiset artikkelit, joissa käsiteltiin ei-rautametallien korroosiota, mikrobiologista korroosiota, korroosioväsymistä, jännityskorroosiota emäksisissä olosuhteissa ja kavi-taatiota [263]. Ei-rautametallien korroosiotutkimus alkoi erilaisista CuZn₃₀-messingeistä ja Muntz-metallista CuZn₄₀, koska ne olivat rauta-metallien jälkeen tärkein ryhmä [69,264].

Fontana ja Greene luettelivat vuonna 1967 kirjassaan "Corrosion Engineering" kahdeksan erilaista korroosionmuotoa, "The Eight Forms of Corrosion". "Corrosion Engineering" oli kirjoitettu oppikirjaksi, jossa pyrittiin välttämään liiallista teoriaa. Korroosionmuodot erotettiin toisistaan vaurion tai vahingon ulkonäön perusteella, ja tästä edettiin korroosiomekanismiin ja korroosionmuodoissa vaikuttaviin tekijöihin. Fontanan ja Greenen kuvaamat korroosionmuodot olivat ennestään tunnettuja, mutta luokittelua ulkonäön perusteella käytettiin, jotta korroosiotapausten tunnistaminen ja tutkimisen aloitus olisi helpompaa. Fontanan ja Greenen korroosionmuotojen jaottelu on esitetty taulukossa 8. Taulukon 8 korroosionmuotojen lisäksi mainitaan kavitaation, kitkakorroosion, korroosioväsymisen ja vedyn aiheuttamat vauriot [265]. Eri korroosionmuotojen aikaansaamia vaurioita on kuvassa 42. Nykyään korroosionmuotojen jaottelu ei käytä pelkästään korroosion aiheuttaman vahingon tai vaurion ulkonäköä. Standardi SFS-EN ISO 8044 luettelee 37 korroosionmuotoa. Nämä jakautuvat seuraavasti:

- Sähkökemiallinen (anodi- ja katodireaktio) ja kemiallinen korroosio (ei sähkökemiallisia reaktioita)
- Kuusi eri ympäristöissä tapahtuvaa korroosionmuotoa (kaasutila, ilmasto, merivesi, maaperä, vesiraja, saostumien alla)
- Mikrobiologinen korroosio (kaikki mikrobiologinen toiminta) ja bakteerikorroosio (bakteerit erityisesti)
- Yleinen (korroosio tapahtuu koko pinnalla) ja paikallinen (korroosio keskittyy tiettyihin kohtiin pintaa)
- Galvaaninen korroosio (korroosiokennossa), elektrolyyttinen korroosio ja hajavirtakorroosio (molemmat ulkoisen virran vaikutuksesta)
- 22 erinäköisen vaikutuksen, vahingon tai vaurion aiheuttavaa korroosionmuotoa.

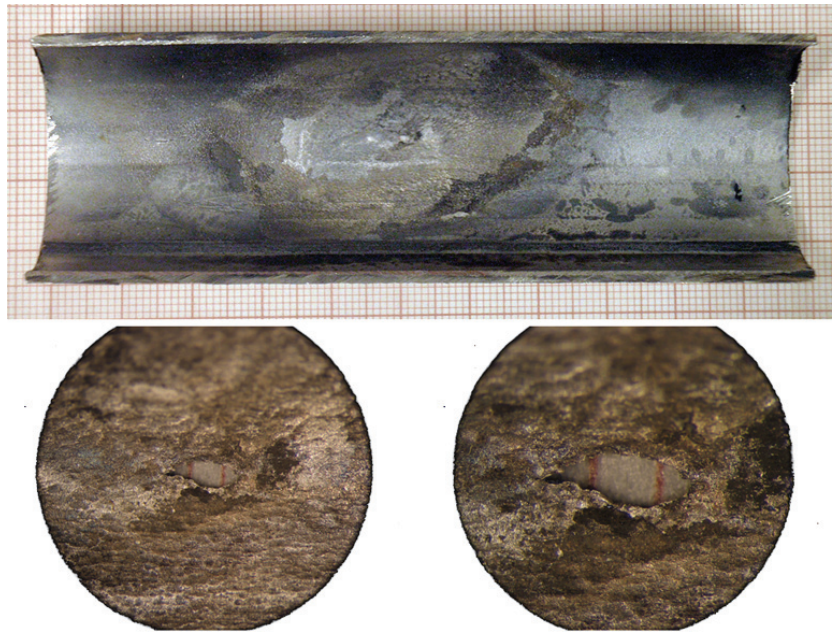
Taulukko 8. Korroosiomuodot Fontanan ja Greenen mukaan [265].

General corrosion, uniform corrosion	Yleinen korroosio, tasainen korroosio
galvanic corrosion bimetallic corrosion	galvaaninen korroosio, bimetallikorroosio
pitting corrosion	pistekorroosio
crevice corrosion	rakokorroosio
selective corrosion	valikoiva korroosio
intergranular corrosion	raerajakorroosio
erosion corrosion	eroosiokorroosio
stress corrosion (cracking)	jännityskorroosio(murtuma)



Kuva 42. Eri korroosiomuotojen aikaansaamia vaurioita: ei korroosiota, yleinen korroosio, galvaaninen korroosio, eroosiokorroosio, kitkakorroosio, pistekorroosio, rakokorroosio, valikoiva liukeneminen, hilseily, raerajakorroosio, jännityskorroosio, korroosioväsyminen.

Korroosiolla tarkoitettiin ensin kaikkea metallien korroosiota, kunnes 1800-luvun loppupuolella alettiin erottaa toisistaan tasainen oheneminen ja pistemäisiä vaurioita tuottava korrosio. Yleiseen korroosioon vaikuttavina tekijöinä pidettiin muun muassa metallin jaloutta, vedynkehityksen nopeutta, rakenteen ja pinnan tasalaatuisuutta, kykyä passivoitua sekä ympäristön vetyionipitoisuutta, liuenneen hapen pitoisuutta, virtausnopeutta ja lämpötilaa. Pistemäiseen korroosioon taas vaikuttivat metallin epähomogeenisuus, pinnan saostumat, valssihilse sekä happipitoisuuden ja liuenneden suolojen pitoisuuksien vaihtelut pinnalla [44]. Paikallisen korroosion esitettiin olevan samaa kuin yleinen korrosio, mutta vain tiettyissä kohdissa [44]. Nykyään yleisen korroosion ja paikallisen korroosion eri muotojen tiedetään tapahtuvan erilaisilla mekanismeilla. Standardin SFS-EN ISO 8044 mukaan yleinen korrosio tapahtuu korroosioympäristössä olevan metallin koko pinnalla, ja sen erikoistapauksena tasainen korrosio etenee lähes samalla nopeudella koko pinnalla. Kuvassa 43 on esimerkki ruostumattoman teräksen yleisestä korroosiosta. Natriumhydroksidiliuosta sisältänyt putki kuumeni ulkopuolelta paikallisesti, jolloin sisäpuolella liuoksen lämpötila kohosi yli 80 °C:een, ja korrosio alkoi edetä.



Kuva 43. Ruostumattoman teräksen yleistä korroosiota, jonka on saanut aikaan paikallisesti kuuma natriumhydroksidiliuos. Kuvassa erottuu noin 50 mm pitkä syöpynyt alue, jonka keskellä on 2 mm:n kokoinen reikä. Copyright: Aalto-yliopisto, Korroosion ja hydrometallurgian tutkimusryhmä.

Tavallisten metallien yleinen korroosio ei yleensä ole rakenteen kannalta niin vaarallista kuin passivoituvien metallien paikallinen korroosio [242]. Yleisessä korroosiossa ympäristön hapettava aine saa aikaan korroosiokennon käynnistymisen, ja korroosiota rajoittavat sähkökemiallisten reaktioiden nopeus sekä metallin pinnalle muodostuvat reaktiotuotteet. Reaktiotuotteiden ominaisuudet voivat olla korroosionopeuden kannalta määrääviä. Teräksen korroosiotuotteet ovat yleensä hygroskooppisia ja sisältävät vettä, eivätkä suojaa korroosiolta kovinkaan hyvin. Sinkki ja alumiini muodostavat reaktiotuotekerroksia oksideista, hydroksideista tai karbonaateista, jotka eivät ole hygroskooppisia ja suojaavat varsin hyvin ilmastollista korroosiota vastaan.

4.11.1 Galvaaninen korroosio

Kahden eri metallin liitoskohdassa tapahtuvasta korroosiosta käytetään vaihtelevasti termejä galvaaninen korroosio, bimetallikorroosio ja kontaktikorroosio. Standardin SFS-EN ISO 8044 mukaan galvaaninen korroosio on korroosiota, joka aiheutuu korroosiokennon toiminnasta, eli siis yleisesti sähkökemiallisista reaktioista. Galvaaninen korroosio on usein rajattu käsittämään vain eri metallien muodostaman korroosiokennon toiminta, jossa metallien välinen jalousaste-ero saa korroosion keskittymään epäjalompaan materiaaliin. SFS-EN ISO 8044 käyttää kahden eri metallin aiheuttamasta korroosiosta termiä bimetallikorroosio ja kehottaa välttämään termiä kontaktikorroosio.

Kahden eri metallin liittäminen toisiinsa kiihdyttää usein toisen metallin liukenemista. Tämä ilmiö havaittiin ensimmäisenä Voltan pylvääseen perustuvissa virtalähteissä. Korroosioon ja myös korroosionestoon liittyen Davy kuvasi 1820-luvulla metallien liittämisen vaikutuksen [203-205], ja Mallet'n korroosiokokeissa 1840-luvulla kupari- ja sinkkiseosten havaittiin vaihtelevasti joko kiihdyttävän tai hidastavan raudan ja teräksen korroosiota [55-57]. Newman luetteli 1896 raudan ja teräksen korroosiota käsittelevässä kirjassaan useita vauriotapauksia, joiden syy oli kahden metallin liitos: Kuparivuoraus kiihdytti teräslaivan rungon korroosiota, lyijyllä kiviportaisiin kiinnitetty rautakaide syöpyi liitoskohdasta, kuparivuoratun laivan teräksinen potkuri syöpyi, mangaanipronssinen laivan potkuri aiheutti valurautaisen peräsintukin korroosiota, teräsvene koottuna rautaniiteillä syöpyi niittien ympäriltä, laivan teräksinen potkuriakseli syöpyi messinkilaakereiden takia, kupariputkisto syövytti höyrykoneen rautaosia jne. [37]. Galvaanista korroosiota saattoi esiintyä myös saman metallin eri lajien välillä. Esimerkiksi hyvin puhdas elektrolyyttinen kupari syöpyi merivedessä, kun se liitettiin yhteen tavanomaisen 99 % kuparin kanssa. Eri metallien lisäksi muutkin materiaaliyhdistelmät saattoivat aiheuttaa galvaanista

korroosiota. Teräksen valssihilseen kuvattiin 1870-luvulla aiheuttavan viereiselle teräkselle yhtä voimakasta korroosiota kuin teräksen liittäminen yhteen kuparin kanssa [47].

Uusien metalliseosten ja teknisten ratkaisujen käyttöönotto tuotti uusia galvaanisen korroosion yllätyksiä. Esimerkiksi vuoden 1895 America's Cupin puolustava vene *Defender* oli rakennettu mangaanipronssista teräskaarille, ja rungossa vesirajasta ylöspäin sekä kansirakenteissa oli käytetty nikkelillä seostettua alumiinia [76]. Vene kärsi korroosiosta niin pahoin, että sen maston pelättiin menevän läpi pohjasta. Vuonna 1915 Yhdysvalloissa rakennettiin 215-jalkainen huvijahti *Sea Call*, jonka Monel-metallista ja raudasta tehty runko koottiin osittain rautaniiteillä. Nämä niitit syöpyivät kuudessa viikossa niin, että alus päätettiin romuttaa. Laboratoriotesteissä ongelmaa ei ollut havaittu, koska testit tehtiin raudan kannalta vähemmän vaarallisella pinta-alasuhteella [44].

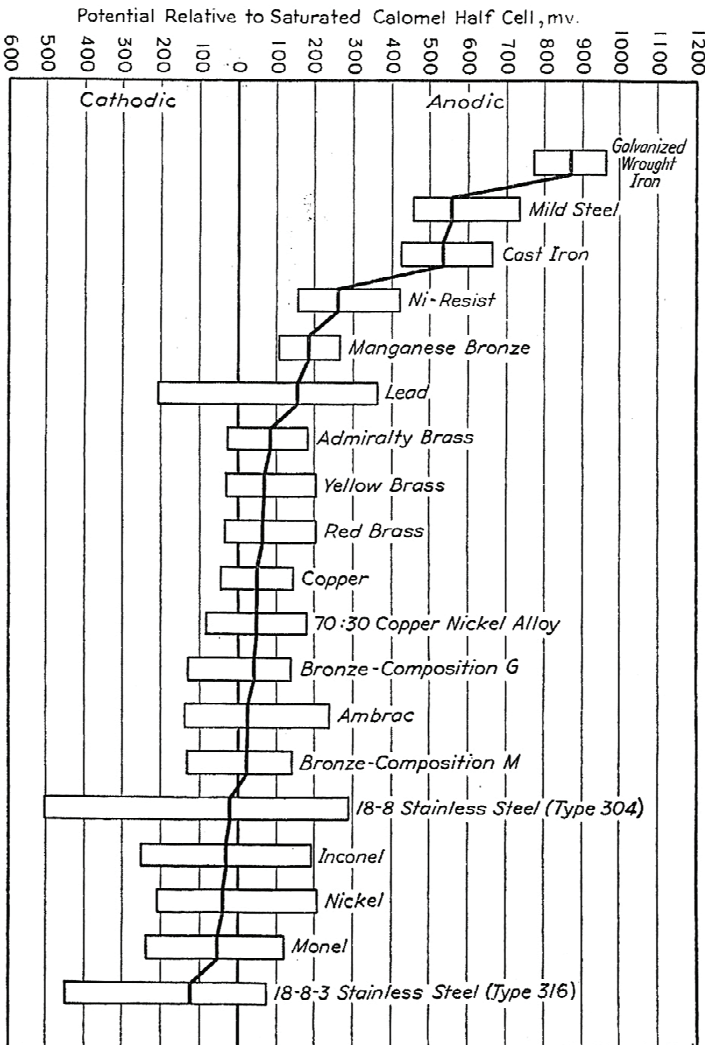
Evansin mukaan saksalaiset E. Heyn ja O. Bauer osoittivat galvaanisen korroosion potentiaalieron ja pinta-alasuhteen vaikutuksen 1908–1910. KytKentä jalompaan metallin voimisti korroosiota, kun taas kytkentä epäjalompaan metalli suoja, kuten Davy oli osoittanut jo 1824 [164]. Whitman ja Russell mittasivat 1924, että teräksen ja kuparin kontaktissa teräksen korroosio voimistuu, koska metallien yhteenlasketussa pinta-alassa kuparin osuus toimii katodisen reaktion ylläpitäjänä, ja kaiken katodireaktiota vastaavan anodisen reaktion pitää tapahtua raudan osuudella [191]. Vuonna 1938 Wesley esitti, että galvaanisessa korroosiossa epäjalomman metallin korroosionopeus vastaa sen normaalia korroosionopeutta ilman kytkentää lisättyä galvaanisen parin virran aiheuttamalla korroosiolla Faradayn lain mukaan. Vastaavasti jalomman metallin korroosionopeus pienenee galvaanisen parin aiheuttaman virran verran [266]. Nämä havainnot tiivistettiin siten, että mitä suurempi on jalomman pinnan ala suhteessa epäjalompaan, sitä voimakkaampaa on korroosio [44]. Hyvin yksinkertaistettuna pinta-alasuhteen vaikutus on yhtälön (42) mukainen [35]

$$p = p_0 \cdot \left(1 + \frac{A_c}{A_a}\right) \quad (42)$$

Galvaanisia sarjoja tai materiaalien jalousasteita on raportoitu jo 1790-luvulta alkaen. Sarjoissa on yleensä esitetty materiaalien jalousastejärjestys ilman tietoa potentiaalieroista, eli siitä kuinka suuri jalousaste-ero kahden materiaalin välillä oli. Galvaanisen korroosion tutkimuksissa dokumentoitiin usein kennojännite metallien välillä, mutta ei juurikaan metallien potentiaaleja referenssielektrodien suhteen. LaQue ja Cox esittivät 1940 ensimmäisinä virtaavassa merivedessä mitatun galvaanisen sarjan, kuva 44,

jonka eri versioita ja täydennettyjä versioita on julkaistu toistuvasti. Tulokset ovat 180 vuorokauden testistä luonnon merivedessä, jonka virtausnopeus oli 15 ft/min (noin 8 cm/s) ja lämpötila 10–25 °C. Kuva 44 esittää potentiaalien vaihteluvälit ja keskimääräisen arvon. Kuva 44 on käännetty 90 astetta myötäpäivään verrattuna alkuperäiseen julkaisuun. Alkuperäisessä kuvassa epäjaloimmat metallit olivat ylhäällä ja ne oli merkitty anodisiksi. Jaloimmat metallit taas olivat alhaalla ja ne oli merkitty katodisiksi. Sekä anodisten että katodisten potentiaalien etumerkki oli positiivinen, ja referenssinä oli kylläinen kalomelielektrodi.

Fig. 5.—Galvanic Series Based on Ranges of Potentials of Metals and Alloys in Flowing Sea Water.



Kuva 44. Galvaaninen sarja mitattuna virtaavassa merivedessä [267].

Mears ja Brown esittivät 1941 galvaanisen sarjan, jossa oli taulukoitu metallien ja mitattuja korroosiopotentiaalien arvoja, taulukko 9. Taulukoitujen potentiaaliarvojen avulla voitiin arvioida, mitkä materiaaliyhdistelmät johtavat galvaaniseen korroosioon, koska niiden välinen potentiaaliero on suuri. Erikseen painotettiin, että metallien sähkökemialliset potentiaalit eivät vastaa niiden korroosiopotentiaaleja käyttöympäristössä ja että potentiaalieroista ei voi päätellä galvaanisen parin korroosionopeutta, koska polarisaatioilmiöt voivat olla hyvin erilaisia. [223]

Taulukko 9. Metallien korroosiopotentiaaleja mitattuna natriumkloridiliuoksessa [223].

TABLE XII. SOLUTION POTENTIALS MEASURED IN SODIUM CHLORIDE SOLUTION

Metal or Alloy	Potential in Volts	
	From e. m. f. series (normal hydrogen scale)	In 1 <i>N</i> (5.85%) NaCl containing 0.3% H ₂ O ₂ (0.1 <i>N</i> calomel scale) ^a
Magnesium	-2.34	-1.73
Mg alloy AM3S	-1.71
Mg alloy AM57S	-1.68
Mg alloy AM240-T4	-1.66
Zinc	-0.762	-1.00
Al alloy 220-T4	-0.96
Al alloy 72S-O	-0.96
Al alloy 214	-0.87
Al alloy 56S-O	-0.87
High-purity Al (99.95+ %)	-1.67	-0.85
Al alloy 52S-O	-0.85
Al alloy 2S-O	-0.83
Al alloy 2S-H	-0.83
Al alloy 3S-O	-0.83
Al alloy 3S-H	-0.83
Al alloy 53S-W	-0.83
Al alloy 53S-T	-0.83
Al alloy 61S-T	-0.83
Al alloy 43	-0.83
Cadmium	-0.402	-0.82
Al alloy 356-T4	-0.81
Al alloy 355-T4	-0.78
Al alloy 195-T4	-0.70
Al alloy 17S-T	-0.68
Al alloy 24S-T	-0.68
Iron	-0.441	-0.63
Lead	-0.126	-0.55
Tin	+0.15	-0.49
Brass (60-40)	-0.28
Copper	+0.167	-0.20
Stainless steel (18-8)	-0.15
Monel metal	-0.10
Silver	+0.7995	-0.08
Nickel	-0.250	-0.07
Inconel	-0.04

^a These values vary somewhat, depending on the particular lot of material investigated and on the surface preparation employed.

Galvaanisen korroosion estämiseksi eri metallien eristäminen toisistaan oli tiedossa jo 1800-luvulla. Ensimmäinen merkittävä kohde, jossa käytettiin metallien sähköistä eristämistä, on ilmeisesti ollut rauta- ja teräslaivat,

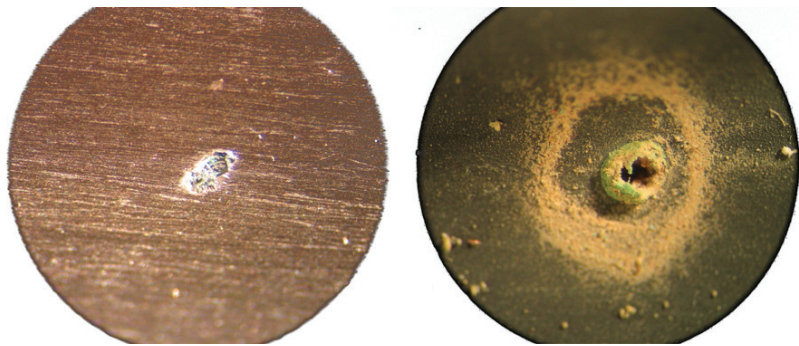
joiden kasvuston estoon tarkoitettu kuparivuoraus pyrittiin eristämään rungosta esimerkiksi puuvuorauksella [37,268]. Paksukin puuvuoraus vettyi ajan mittaan, mikä mahdollisti sekä rungon että kiinnitysruuvien korroosion. Sähköistä eristämistä sekä materiaalien siirtämistä kauemmas toisistaan potentiaalieron vaikutuksen pienentämiseksi käytetään edelleen. Materiaalien potentiaalieron vaikutus tiedettiin jo 1800-luvulla. Aluksi dokumentoitiin materiaalivalintaa varten metallien järjestys ja myöhemmin metallien järjestys sekä potentiaaliero. Metallien yhdistämiseen annettiin hyvinkin yksityiskohtaisia ohjeita, ja esimerkiksi Uhligin kirjassa 1948 on kuusi sivua pitkä taulukko metallien yhdistämisestä merivedessä [40]. Metallien yhdistämiseen liittyen on siirrytty vähemmän tarkkaan kuvaukseen, jossa yksittäisten metallien sijasta käsitellään korroosion kannalta samalla tavalla käyttäytyvien metallien ryhmiä, taulukko 10. Anodisen ja katodisen metallin pinta-alasuhteen merkitys tiedettiin 1900-luvun alussa, ja se osattiin ottaa huomioon 1920- ja 1930-luvulla rakenteiden suunnittelussa, materiaalien valinnassa ja metallisten pinnoitteiden valinnassa. Yleinen ohje on pitää epäjalomman metallin ala mahdollisimman suurena jalompaan metalliin nähden. Ympäristön johtokyvyn vaikutus korroosion jakautumiseen pinnalla määritettiin 1940-luvun alussa, ja katodinen suojaus jalomman metallin potentiaalia laskemalla kuvattiin 1942 [40].

Taulukko 10. Materiaaliryhmiä materiaalivalintaa varten merivedessä ja kovassa makeassa vedessä [269].

Merivesi, normaali lämpötila		Kova makea vesi, 25 °C	
Luokittelu	Metallit	Luokittelu	Metallit
Jalot, passiivit	NiCrMo-seokset, Mo > 7 % Superausteniittiset ruostumattomat teräkset, Mo > 6 % Superduplex ruostumattomat Titaaniseokset	Passiivit	Austeniittiset ruostumattomat teräkset CrNi18-8, CrNiMo18-10-2 Ferriittiset ruostumattomat teräkset, 13–18 % Cr
Passiivit, mutta eivät täysin korroosionkestäviä	Monel-seokset Ruostumaton teräs CrNiMoCu25-20-5 CrNiMo20-35-2 CrNiMo18-10-2 Ruostumaton teräs duplex 22 % Cr Nikkeliseos 825	Hyvä korroosionkestävyys	Kupari ja sen seokset Kovajuote Sn-Ag-juote
Keskinkertainen korroosionkestävyys	Kupariseokset Austeniittinen valurauta	Keskinkertainen korroosionkestävyys	Rakenneteräs Valurauta
Heikko korroosionkestävyys	Rakenneteräs Valurauta Alumiiniseokset	Heikko korroosionkestävyys	Alumiini Sinkki

4.11.2 Pistekorroosio

Standardin SFS-EN ISO 8044 mukaan pistekorroosio on paikallista korroosiota, joka aiheuttaa pisteitä, ts. kuoppia, jotka etenevät metallin pinnalta sen sisälle. Pistekorroosiolla tarkoitettiin aluksi raudan ja teräksen korroosiota, joka ei johtanut tasaiseen ohenemaan. Teräksen pistemäistä korroosiota havaittiin lievästi emäksisissä olosuhteissa, kun liuoksessa oli myös muita liuenneita suoloja, kuten esimerkiksi höyrykattiloissa [270]. Kaikilla metalleilla voi esiintyä pistekorroosiota, vaikka sitä pidetään usein passivoituvien metallien kuten ruostumattomien terästen ja alumiinin ongelmana. Pistemäisiä vaurioita esiintyy muun muassa seostamattomilla teräksillä useissa ympäristöissä, kun pinnalla on valssihilsettä tai saostumia, kuparimetalleilla merivedessä ja käyttövedessä, tinalla neutraaleissa olosuhteissa ja jopa nikkeli- tai kobolttipohjaisilla superseoksilla, kun lämpötila, halidipitoisuus ja hapetuspotentiaali ovat riittävän korkeita. Kuvassa 45 on esimerkki kuparin pistekorroosiosta käyttövedessä, jossa pistekorroosiota esiintyy yleensä saostumien alla.



Kuva 45. Kuparin pistekorroosiota käyttövedessä, vasemmalla putken ulkopuoli ja oikealla sisäpuoli. Sisäpuolen sakassa oli yli 20 p-% piitä. Copyright: Aalto-yliopisto, Korroosion ja hydrometallurgian tutkimusryhmä.

Pistekorroosioon liittyy erilaisia korroosiota aiheuttavia tekijöitä riippuen metallista ja käyttökohteesta. Pistemäisiä korroosiovaurioita saattoivat aiheuttaa pinnalle muodostuneet saostumat, metallin rakenne ja metallia suojaavan reaktiotuotekerroksen heikot kohdat. Saostumat aiheuttivat esimerkiksi messinkisiin lauhdutinputkiin vaurioita, joita pidettiin sinkin kadon aiheuttamina [271]. Myöhemmin saostumien alla tapahtuvan korroosion mekanismi taas liitettiin rakokorroosioon [181]. Evansin mielestä hänen vuodesta 1929 alkaen tekemiensä tutkimusten perusteella pistekorroosio ei ollut tiettyyn kohtaan keskittyvää tavallista voimakkaampaa korroosiota, vaan korroosiota, joka johtui suojaavan reaktiotuotekerroksen

heikoista kohdista [272]. Suojaavan kerroksen heikot kohdat johtuivat pääosin peräisin metallin pinnan fyysisistä eroista, kuten pinnankarheudesta tai jännitystilasta. Vielä 1956 Evans kannatti pinnan fysikaalisten erojen ensisijaista merkitystä pistekorroosion alkukohtina, mutta totesi muita tutkimuksia lainaten, että pistekorroosio voi alkaa myös metallin epäpuhtauksista, kuten raudasta alumiinissa ja sulfidisulkeumista raudassa, tai metallin pinnalle saostuneesta jalommasta metallista. Kun korroosio alkaa paikallisena metallin pinnalla, vaurio voi joko pysähtyä, jatkaa paikallisena pistekorroosioon tai laajeta johtaen yleiseen korroosioon [272]. Sekapotentiaalteorian avulla kuvattuna metallin pinnalla oli pieniä anodialueita ja suuri reaktiotuotekerroksen peittämä katodialue. Jos systeemi oli edes osittain katodireaktion kontrolloima, siihen muodostui pistekorroosiota.

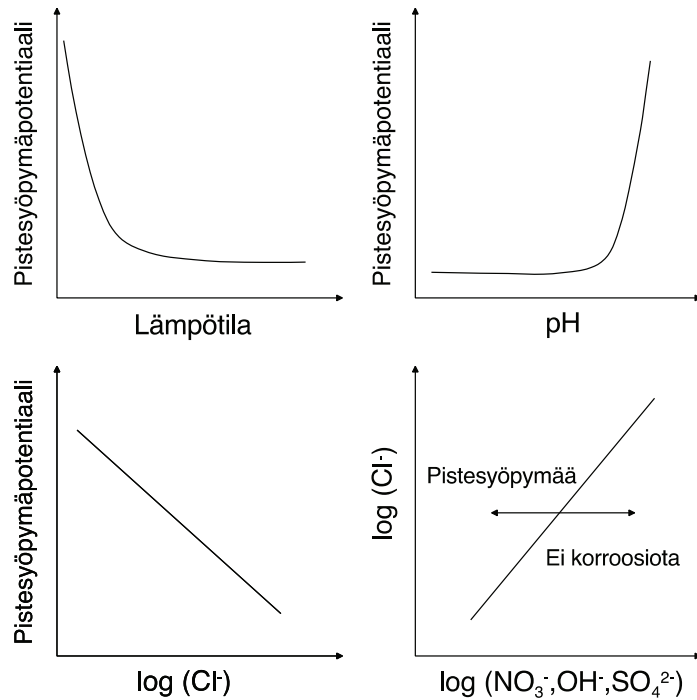
Passivoituvien metallien pistekorroosio ymmärrettiin omaksi korroosioilmiökseen 1940-luvulla. Pistekorroosio alkaa, kun metallia suojaavaan passiivikerrokseen ydintyy vaurioita, jolloin vauriokohdassa on pieni anodinen alue verrattuna suureen passivoituneen pinnan katodialueeseen. Uhlogin mukaan potentiaaliero CrNi18-8 ruostumattoman teräksen aktiivija passiivialueiden välillä saattoi olla 0,5-0,6 V [40]. Pistekorroosion eteneminen riippui tässäkin 1940-luvun mallissa pisteen ulkopuolella tapahtuvan katodisen reaktion nopeudesta. Hoar esitti 1949, että joillakin anioneilla on kyky tuhota raudan tai teräksen suojaava oksidikerros tunkeutumalla oksidikerroksen huokosiin ja aiheuttamalla sen jälkeen happamoitumista. Korroosiota aiheuttavia anioneja ovat erityisesti ne, jotka muodostavat helposti liukenevia suoloja [273]. Evans totesi 1956, että jos metallin liuetessa muodostuu helposti hydrolysoituvia yhdisteitä, ne johtavat paikalliseen happamoitumiseen, joka estää mahdollisesti suojaavan reaktiotuotekerroksen muodostumista [272].

J.M. Kolotyrkin kokosi yhteen eri metallien pistekorroosioon vaikuttavia tekijöitä vuonna 1963. Hän luetteli yhteensä kahdeksan seikkaa, jotka vaikuttavat pistekorroosioon [274]:

1. Aggressiiviset anionit ja niiden diffuusionopeus.
2. Ei-aggressiiviset anionit.
3. Liuoksen väkevyys.
4. Metallin rakenne ja fysikaalinen tila.
5. Hapettimet.
6. Metallin taipumus reagoida hapen kanssa.
7. Katodisen reaktion voimakkuus ja olosuhteet, joissa se tapahtuu.
8. Reaktioiden aikaansaamat pitoisuuksien muutokset.

Liuoksessa pitää olla riittävän suuri pitoisuus aggressiivisia anioneja, kuten klorideja, jotta pistekorroosiota voi tapahtua. Metallin pinnan potentiaalilin on myös oltava riittävän korkea, eli pistekorroosiota voi tapahtua vain, kun

liuoksen redox-potentiaali on korkeampi kuin kriittinen potentiaali, jossa pistekorroosio alkaa. Leckie ja Uhlig esittivät 1966, kuinka eri liuosmuuttujat voivat vaikuttaa pistekorroosion alkamiseen. Ruostumattomilla teräksillä pistekorroosion ydintymispotentiaalin osoitettiin riippuvan muun muassa lämpötilasta, pH:sta, aggressiivisten anionien pitoisuudesta sekä suojaavien ja aggressiivisten anionien pitoisuuksien suhteesta [275]. Esimerkkejä näistä riippuvuuksista on kuvassa 46.



Kuva 46. Ruostumattoman teräksen pistesyöpymäpotentiaalin riippuvuuksia liuoksen ominaisuuksista viitteen [275] mukaan.

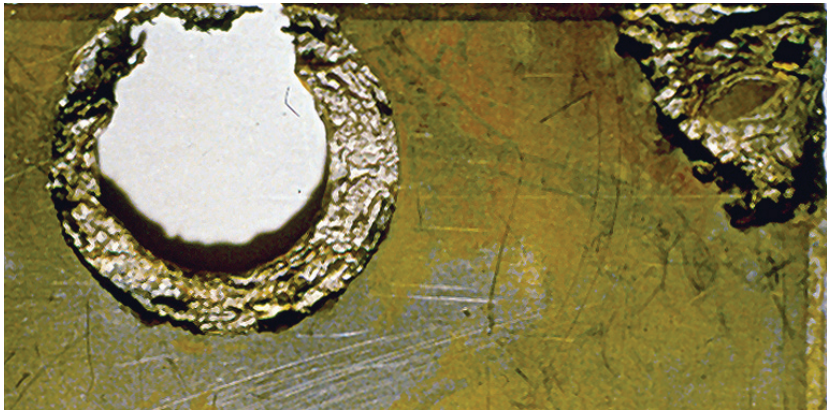
Ruostumattomien terästen pistesyöpymään liittyviä merkittäviä käytännön seikkoja määritettiin 1960- ja 1970-luvuilla. Näitä olivat teräksen koostumuksesta laskettava Pitting Resistance Equivalent (PRE), pistesyöpymäpotentiaali, suojapotentiaali ja kriittinen lämpötila. Ensimmäinen koostumusta kuvaava tunnusluku oli Lorenzin ja Medawarin 1969 määrittelemä ”Wirksumme” $\%Cr + 3,3 \times \%Mo$, joka kuvasi pistekorroosiopotentiaalin ja teräksen koostumuksen välisen riippuvuuden [276]. Pistekorroosiopotentiaalin käsite oli esitetty ensimmäisen kerran jo 1936, ja sitä kehitettiin edelleen 1960-luvulla. Suojapotentiaali, eli potentiaali, jonka alapuolella pistekorroosio pysähtyy, määriteltiin 1963, ja kriittinen lämpötila, jonka yläpuolella pistekorroosio alkaa, määriteltiin 1972 [277].

J.R. Galvele kuvasi 1976 syöpyvän pisteen kasvamiseen tai uudelleenpassivoitumiseen vaikuttavia tekijöitä tarkastelemalla aineensiirtoa pisteen ja sen ympäristön välillä. Vaikka Galvelen artikkelin perusteella passiivikerrosten ominaisuudet vaikuttavat vain vähän korroosioon, sen kuvaama autokatalyyttinen mekanismi muodostaa pohjan nykyiselle pistekorroosion tietämykselle [278]. G.S. Frankel kokosi yhteen tavallisen passivoituvan metallin, kuten ruostumattoman teräksen, pistekorroosioon vaikuttavat tekijät vuonna 1998 [279]. Pistekorroosion kasvuun vaikuttavat kaikki sähkökemiallisen korroosion tekijät, eli varauksensiirto, aineensiirto ja sähköiset vastukset. Pistesyöpymän pysymiseen aktiivisena vaikuttavat ne tekijät, jotka estävät metallin uudelleenpassivoitumisen, esimerkiksi metallin koostumus, ympäristön koostumus, pinnan potentiaali ja lämpötila. Passiivikerroksen ominaisuuksilla ei olisi suurta merkitystä. Pistekorroosion ydintymisen mekanismi ei Frankelin mukaan olisi edes oleellinen asia, vaan pistekorroosion esiintyminen riippuu metastabiilien ydintyneiden pisteiden kyvystä ja mahdollisuuksista passivoitua uudelleen [279].

Passivoituvien metallien pistekorroosio riippuu siis passiivikerroksen kyvystä estää pisteiden ydintymistä, ja jos pisteitä ydintyy, pistekorroosion eteneminen riippuu niiden passivoitumisesta uudelleen. Esimerkiksi CrNi18-8-teräksellä kloridiliuoksessa ydintyneen pisteen kasvun todennäköisyydeksi on arvioitu 1:100 – 1:100000. Jos piste ei passivoitu uudelleen, vaurion kasvu edellyttää pisteen muodostumista anodiksi ja vaurion ympäristön katodiksi. Erilaiset 1990-luvulla ja sen jälkeen kehitetyt passiivikerrosten mallit kykenevät selittämään varsin hyvin sekä pisteiden ydintymistä että niiden kasvamista passiivikalvon kiinteän tilan reaktioiden ja liuosreaktioiden avulla. Pistekorroosioon vaikuttavia tekijöitä on kuitenkin niin paljon, että mikään yksinkertainen malli ei siihen kykene. [246]

4.11.3 Rakokorroosio

Rakokorroosion riski on myös ollut tiedossa pitkään. Jo 1800-luvulla todettiin, että niitatuissa rakenteissa yhteen liitettävät pinnat olisi suojattava ennen niittausta ja niittauksen pitää tehdä niin tiukka liitos, että vesi ei pääse tunkeutumaan raon sisälle [37]. Standardin SFS-EN ISO 8044 määritelmän mukaan rakokorroosio on paikallista korroosiota, joka tapahtuu syöpyvän metallin pinnan ja toisen metallisen tai epämetallisen materiaalin pinnan muodostamassa kapeassa raossa tai sen välittömässä läheisyydessä. Rakokorroosiosta käytettiin toisinaan myös nimitystä ”contact corrosion” eli kosketuskorroosio [40]. Kuvassa 47 on esimerkki ruostumattoman teräksen rakokorroosiosta tiivisteen ja saostuman alla.



Kuva 47. Rakokorroosiota ruostumattomassa teräksessä. Copyright: Aalto-yliopisto, Korroosion ja hydrometallurgian tutkimusryhmä.

Korroosiota tilanteessa, jossa metalli on kosketuksessa jonkin sähköä johtamattoman materiaalin kanssa, on dokumentoitu ainakin 1906 raudan ja lasin kosketuspinnassa sekä 1922 kupariseoksella, jonka ympärille oli kiedottu naru [280]. Muita vastaavia tilanteita saatiin aikaan puuvillalla, koksilla, posliinilla, kumilla, parafiinilla ja öljytipoilla. Kahden metallin välisessä raossa korroosiota havaittiin ruostumattomilla teräksillä. Evans esitti 1925, useiden muiden tutkijoiden esimerkkeihin perustuen, rakokorroosion syyksi sen, että liitoksissa, saostumien alla, toisiaan vasten olevien pintojen välissä jne. on happiköyhä alue, joka muodostuu anodiksi [181]. Noin kymmenen vuotta myöhemmin Mears ja Evans osoittivat teräs-teräs- ja teräs-lasipareilla, että raon koko, toisiinsa liitetyt materiaalit, liuoksen vaihtuminen sekä metallin korroosionopeus raon ulkopuolella vaikuttavat raossa tapahtuvan korroosion nopeuteen [280].

Rakokorroosion syyksi uskottiin vuosina 1939–1940 tehtyjen tutkimusten perusteella passiivikerroksen tuhoutuminen raon sisällä vallitsevissa hapettomissa olosuhteissa. Tämän jälkeen korroosio etenisi pistekorroosion tavoin aktiivi- ja passiivialueen välillä olevan potentiaalieron ajamana [40]. Happikonsentraation ero raon sisällä ja ulkopuolella ei kuitenkaan selittänyt kaikkia tapauksia, sillä rakokorroosiota esiintyi myös hapettomissa liuoksissa. 1950-luvun lopulla rakokorroosion mekanismin todettiin olevan paljon monimutkaisemman, ja siihen liittyi hapen tai inhibiittien kulumisen loppuun raon sisällä, olosuhteiden happamoituminen ja metallin potentiaalın siirtyminen passiivialueelta aktiivialueelle.

Rozenfeld ja Marshakov tekivät 1950- ja 1960-luvuilla paljon perustavaa tutkimusta rakokorroosioon vaikuttavista tekijöistä. Rakokorroosion lähtökohtana pidettiin tässäkin aineensiirron hitautta niin, että joko korroosioon

vaikuttavat aineet eivät päässeet raon sisälle tai korroosiotuotteet eivät päässeet raosta pois. Rozenfeldin ja Marshakovin mukaan rako-olosuhteissa anodinen reaktio voimistuu ja katodinen hidastuu. Rakokorroosion voimakkuus riippuu raon leveydestä. Jos rako on riittävän avoin, sen sisällä oleva liuos pääsee vaihtumaan eikä rakokorroosiota tapahdu. Jos taas rako on riittävän kapea, rakokorroosiota tapahtuu, mutta vain vähäisessä määrässä. Rakokorroosioon johtavan raon leveys riippuu materiaalisista ja ympäristöstä. Yleensä rakokorroosio alkaa, kun raon leveys on muutamien sadan mikrometrin ja hidastuu, kun se on kymmenien mikrometrin suuruusluokkaa. Raon syvyysuunnassa suurimmat anodiset virrat esiintyvät raon pohjalla, ja raon reunalla virta muuttuu anodisesta katodiseksi. Happamissa ja hapettomissa olosuhteissa rakokorroosion saa aikaan happamuusero raon ja sen ympäristön välillä, ja tilanne on samanlainen kuin happipitoisuuserojen aiheuttama korroosio. Passivoituville metalleille rakokorroosio on voimakkaampaa kuin aktiivisesti syöpyville metalleille. Mitä suurempi on vapaan metallipinnan ala raon ympärillä, sitä voimakkaampaa on rakokorroosio. [281]

Rakokorroosiolle on esitetty kolme eri mekanismia: Raon sisällä olevan liuoksen happamoituminen, IR-pudotuksen aikaansaama polarisoituminen aktiiviselle alueelle ja metastabiilien pisteiden muuttuminen pysyviksi. Happamoitumismekanismi on esitetty ensimmäisen kerran 1968, ja se soveltuu parhaiten passivoituville metalleille aggressiivisia anioneja sisältävässä ympäristössä. Mekanismi perustuu hapen kulumiseen pois raon sisällä, mitä seuraa happipitoisuuserojen aikaansaaman korroosiokennon muodostuminen, korroosion keskittyminen raon sisälle, metalli-ionien hydrolyysi ja pH:n lasku ja lopulta aktiivinen korroosio. Happamoitumismekanismiin vaikuttavia tekijöitä ovat H^+ , OH^- ja muiden ionien pitoisuudet ja diffuusiokerroimet, raon leveys ja syvyys, metallin koostumus, korroosiovirrantiheys ja lämpötila. IR-pudotuksen aikaansaaman rakokorroosion mekanismi esitettiin 1970-luvun alussa, ja sen mukaan raon sisällä pinta polarisoituu niin, että osa on metallin aktiivialueella ja osa passiivialueella. IR-pudotuksen mekanismi selitti rakokorroosion tilanteissa, joissa metalli ei ole passiivitilassa tai ympäristössä ei ole klorideja. IR-pudotuksen aikaansaamassa rakokorroosiossa raon reunalla metalli on passiivitilassa eikä siinä tapahdu korroosiota, mutta pinnan potentiaalin laskiessa syvemmällä raossa pinta siirtyy aktiivialueelle, ja korroosio keskittyy tänne. Metastabiilien pisteiden stabiloitumisen mekanismia on kehitetty 1980-luvun lopulta alkaen. Tämä mekanismi soveltuu happamoitumismekanismiin tavoin passivoituville metalleille, joilla kyseisessä korroosioympäristössä voi tapahtua pistekorroosiota. Kun raon sisällä ydintyy metastabiileja pisteitä, metallin liukeneminen ja hydrolyysi saavat aikaan raon sisällä

liuoksen väkevöitymisen ja happamoitumisen. Pisteet voivat kasvaa yhteen tuottaen suurempia vaurioita, ja pinnan potentiaalikin saattaa muuttua paikallisesti aktiivialueelle. Edellä mainitut mekanismit voivat toimia myös yhdessä ja toisiaan seuraten. [277]

Rakokorroosion samankaltaisuus pistekorroosion kanssa tuli esille, kun 1970-luvulla ryhdyttiin mallintamaan rakokorroosion mekanismeja. Rakokorroosioon liittyy samanlaisia aineensiirtoilmiöitä vauriokohdan ja ympäristön välillä sekä autokatalyyttiseen reaktioon johtavia hydrolysoitumisilmiöitä kuin pistekorroosioon [282]. Piste- ja rakokorroosiolle yhteisiä tekijöitä ovat seosaineiden vaikutus korroosionkestävyyden parantamiseksi, liuenneiden metallien, pH:n ja kloridipitoisuuden vaikutus pisteen tai raon sisällä olevassa liuoksessa sekä kriittisen potentiaalin ja kriittisen lämpötilan olemassaolo [277]. Eroja näiden korroosiomekanismien välillä ovat korroosion esiintyminen pistekorroosiossa koko pinnalla ja rakokorroosiossa vain tietyssä rakenteen kohdassa, rakokorroosion nopeampi diffuusio ja migraatio, mitkä johtavat helpompaan ja nopeampaan ydintymiseen, sekä näkökulmien ero, jossa pistekorroosio on satunnaisilmiö mutta rakokorroosio deterministinen liuoksen muutosta seuraava ilmiö [277].

4.11.4 Valikoiva liukeneminen

Standardin SFS-EN ISO 8044 mukaan valikoiva korroosio tai valikoiva liukeneminen on metalliseoksilla esiintyvä korroosiomuoto, jossa seosaineet reagoivat eri suhteissa kuin niitä on seoksessa. Valikoiva liukeneminen ilmeni ensimmäiseksi messinkien sinkinkatona ja valuraudan grafitoitumisena. Valikoiva korroosio saattaa olla ensimmäinen paikallisen korroosion muoto, jonka on todettu olevan jotakin muuta kuin metallien yleistä korroosiota. Esimerkiksi G.D. Bengough käytti vuonna 1913 messinkisten lauhduttimien yleisestä korroosiosta termiä ”complete corrosion” ja sinkinkadosta ”selective corrosion” [264]. Valikoivaa korroosiota on esiintynyt sinkinkadon ja grafitoitumisen lisäksi muun muassa nikkelin, alumiinin, mangaanin ja tinan liukenemisena kupariseoksista, kuparin liukenemisena Monel-metallista, kultaseoksista ja alumiiniseoksista, nikkelin, kromin tai raudan liukenemisena FeNiCr-seoksista sekä kullan tai hopean liukenemisena jalometalliseoksista [283].

Ensimmäinen julkaisu, jossa mainitaan valikoiva liukeneminen, on ilmeisesti Crace Calvertin ja Johnsonin artikkeli vuodelta 1866 [284]. Heidän mukaansa yli 50 % sinkkiä sisältävistä messinkiseoksista lähes kaikki sinkki liukeni laimeassa typpihapossa tai väkevässä suolahapossa, kun taas kuparista ei juuri lainkaan. Mitä enemmän seoksessa oli sinkkiä, sitä voimakkaampaa oli korroosio. Messingeillä, joissa on yli 15 % sinkkiä, on taipumusta sinkinkatoon. Merivesisovelluksissa käytettiin 1800-luvun lopulta

alkaen seoksia $\text{CuZn}_{37}\text{Sn}_1$ (laivastomessinki) ja $\text{CuZn}_{29}\text{Sn}_1$ (amiraliteettimessinki), joissa korroosionkestävyyttä oli parannettu tinaseostuksella, mutta niilläkin sinkinkato oli ongelma. Sinkinkadon todettiin voimistuvan kun merivettä laimennettiin, ilmastettiin tai lämpötilaa korotettiin. Hiilidioksidipitoisuuden kasvu esimerkiksi seisovassa vedessä voimisti myös sinkinkatoa. Voimakkaasti muokatuissa putkissa sinkinkato oli voimakkaampaa, ja sitä esiintyi usein muokkauksen jättämissä naarmuissa yms. Sinkinkatoa esiintyi myös saostumien alla [264,285].

Vuonna 1920 alettiin epäillä, että valikoivaa sinkinkatoa ei sanan varsinaisessa merkityksessä tapahdu. Korroosiomekanismin esitettiin edellyttävän koko seoksen liukenemista, mitä seuraa kuparin saostuminen takaisin. Tätä teoriaa tuki havainto siitä, että vaurioitumattoman messingin ja puhtaan kuparin välillä oli aina terävä raja. Termi ”dezincification” ehdotettiin 1920 korvattavaksi termillä ”redemption of copper” [271]. 1970-luvun alkupuolella osoitettiin, että sekä α - että β -messingeissä sinkinkato voi sopivissa olosuhteissa tapahtua kummalla tahansa mekanismilla, sekä sinkin valikoivalla liukenemisella että kuparin takaisinsaostumisella [286].

Sinkinkatoa pyrittiin estämään muuttamalla sekä seosta että ympäristön olosuhteita. Sinkinkatoa edistivät yli 85 % sinkkipitoisuus, liian hapan tai emäksinen vesi, jossa ei ollut riittävästi happea, hidas virtaus, korkea lämpötila ja huokoiset saostumat, jotka saivat aikaan epäpuhtauksien rikastumista [40]. Seosaineiden merkitys sinkinkatoon kuvattiin 1924. Sinkinkatoa edistivät rauta ja mangaani ja sitä estivät Pb, W, Al, Ni, Sn ja As. Näistä tehokkain oli arseeni, jota 0,02 p-% saattoi olla riittävä määrä [287]. 1940-luvulla tiedettiin, että α -faasin sinkinkato voidaan estää seostamalla arseenia, antimonia tai fosforia, mutta β -faasin sinkinkatoa ei voida seostuksella estää. Jotta sinkinkato ei etenisi β -faasissa, se ei saisi esiintyä mikrorakenteessa jatkuvana faasina, vaan erillisinä α -faasin ympäröiminä alueina.

Käyttövesijärjestelmissä on käytetty paljon α - ja α/β -messinkejä, joiden sinkinkadonkestävyys riippuu sinkkipitoisuudesta. Kustannussyistä pyrittiin käyttämään runsassinkkisiä seoksia. Näissä seoksissa havaittiin kerroksellista sinkinkatoa 1950-luvulta alkaen. Varsinkin Iso-Britanniassa ja Pohjoismaissa todettiin, että sinkinkatoa esiintyi pehmeissä, kloridipitoisissa vesissä, kun pH oli korkea. Sinkinkadon aiheuttama ongelma oli putkien tukkeutuminen. Sinkinkatoa kestäväää ja taottavaa messinkiseosta kehitettiin 1950- ja 1960-luvulla, kunnes ratkaisu löytyi CuZn_{36} -seoksesta. Tämän seoksen rakenne on α - ja β -faasia takomislämpötilassa 800 °C, mutta se saadaan täysin α -faasiksi hehkuttamalla lämpötilassa 500 °C, ja α -faasin sinkinkato voidaan estää arseeniseostuksella [269]. Esimerkiksi Suomessa on vuoden 1977 jälkeen määrätty käyttövesijärjestelmissä käytettäväksi

sinkinkadonkestävää messinkiä, kuten CuZn₃₆Pb₃ ja CuZn₃₆Pb₁, joihin on seostettu arseenia, antimonia tai fosforia.

Valuraudan grafitoitumisessa rautaa sisältävät faasit liukenevat pois jättäen jäljelle grafiittirungon. Esine voi säilyttää muotonsa, vaikka siitä on tullut niin pehmeää, että sen voi raaputtaa hajalle. Mallet kuvasi 1838 useita esimerkkejä valurautaisista ankkureista, tykeistä ja laivan köleistä, joissa grafitoituminen oli liuottanut raudan niin, että jäljelle jääneen aineen tiheys oli 1,3–1,8 g/cm³ verrattuna syöpymättömän valuraudan tiheyteen 6,8–7,6 g/cm³ [55]. Grafitoituneella esineellä ei ole lujuutta, mutta se saattaa vielä kestää esimerkiksi pienessä paineessa vesi- tai kaasuputkena, koska ympärillä oleva maa tukee [44].

Valuraudan grafitoitumista tapahtuu maaperässä ja upotuksessa veteen. Hankalia ovat esimerkiksi savimaat ja paljon kalsiumsulfaattia sisältävät maaperät. Kalsiumsulfaattia ja muista vastaavia suoloja sisältävissä maaperissä tapahtuu hydrolysoitumista, ja sitä seuraa happamuuden kasvu. Joissakin tapauksissa havaittiin myös vesijohtoverkoston sisäpuolista grafitoitumista, kun vedessä oli poikkeuksellisen paljon magnesium- tai kalsiumkloridia tai rikkivetyä. Rikkivety sai aikaan sekä happamuuden kasvun että saosti katodista reaktiota kiihdyttäviä sulfideja raudan pinnalle [44]. Valuraudan grafitoitumista tapahtui pehmeissä vesissä ja merivedessä [27,270]. Grafitoitumista tapahtui erityisesti, kun vesi oli hieman hapanta ja siinä oli pieniä määriä rikkivetyä, esimerkiksi satamissa. Voimakkaammin syövyttävissä vesissä grafitoituminen ei tullut esille, koska yleinen korroosio oli voimakkaampaa [44]. 1900-luvun alkupuolella höyrykattiloiden esilämmittimien putkistojen grafitoituminen oli hankala ongelma, koska grafitoitumista ei voitu havaita laitteistoa purkamatta, ja paine saattoi johtaa repeämiin [288]. Grafitoitumisen uskottiin johtuvan eri faasien potentiaalieroista, jolloin järjestys epäjaloimmasta jaloimpaan oli ferriitti, perliitti, perliitti-fosfidieutekti, sementtiitti ja grafiitti [44]. Tämä ajatus sopi yhteen sen havainnon kanssa, että harmaa suomugrafiittivalurauta, jossa on grafiittia ja ferriittiä, oli valuraudoista herkin grafitoitumiselle.

Valikoivalle liukenemiselle on esitetty useita eri mekanismeja, joista osa perustuu diffuusiomiöihin ja osa metallien liukenemiseen ja takaisinsaatumiseen. Valikoivan liukenemisen mekanismeja nykytietämyksen perusteella on kuvattu taulukossa 11. Metallien hilarakenteessa tapahtuva homogeeninen diffuusio ei yleensä ole riittävän nopeaa selittämään nopeaa epäjalomman metallin liukenemistä, joten diffuusion täytyy tapahtua muilla mekanismeilla, esimerkiksi hyvin suuren vakanssikonsentraation kautta. Pinta- ja raerajadiffuusio ovat nopeampia kuin metallihilassa tapahtuva diffuusio. Näiden ilmiöiden nopeus riittää selittämään epäjalomman metallin jatkuvan liukenemisen ja jalomman metallien huokoisen rakenteen

muodostumisen. Oksidien muodostumista tapahtuu vain harvoissa seoksissa, ja se on mahdollisesti vain yksi vaihe pintadiffuusiomekanismeissa. Perkolaatiomekanismeissa epäjalompi metalli liukenee, ja liuos pääsee tunkeutumaan metallin sisälle, jossa epäjalomman metallin liukeneminen jatkuu. Liukeneminen ja jalomman metallin takaisinsaostuminen toimii seoksille, joissa metallit eivät ole kovin jaloja, mutta ei jalometalliseoksille tai valuraudalle, jonka grafiitti ei liukene. [283]

Taulukko 11. Valikoivan liukenemisen mekanismeja [283].

Mekanismi	Lämpötila	Piirteet	Seoksia
Sisäinen diffuusio	Korkea	Liukenevat atomit kulkeutuvat koko hilarakenteessa diffuusiolla metallin sisältä reagoivalle pinnalle.	Au-Ag, Au-Cu, Cu-Ni
Vakanssidiffuusio	Matala ja korkea	Vakanssit muodostavat polkuja liukenevien metallien diffuusiolle.	Au-Cu
Pintadiffuusio	Matala	Metalli liukenee pinnan aktiivisista paikoista.	Au-Cu Au-Ag Cu-Zn
Oksidien muodostuminen	Matala	Jalo metalli muodostaa metastabiilin oksidin, joka muodostaa uudelleen metallia paikoittain.	Au-Ag
Perkolaatio	Matala	Hilarakenteessa on polkuja, joita pitkin epäjalompi metalli voi liueta.	Au-Ag Fe-Cr Ni-Co
Liukeneminen ja saostuminen	Matala	Kaikki metallit liukenevat, mutta jalommat saostuvat paikoitellen takaisin.	Au-Ag Cu-Zn Fe-Ni

4.11.5 Raerajakorroosio

Raerajakorroosio on standardin SFS-EN ISO 8044 mukaan korroosiota, joka tapahtuu metallin raerajoilla tai niiden välittömässä läheisyydessä. Raerajakorroosion erikoistapaus on muokatuilla metalliseoksilla esiintyvä kerroskorroosio, jossa metallin sisäiset kerrokset syöpyvät. Kerroskorroosio voi johtaa hilseilyyn, jossa syöpymättömät kerrokset irtoavat toisistaan. Raerajakorroosio on tavallisinta ruostumattomilla teräksillä, nikkeliseoksilla ja lujilla alumiiniseoksilla. 1900-luvun alkupuolen artikkelien kuvauksissa ei aina ole selvää, onko kyse raerajakorroosiosta vai rakeiden välissä etenevästä jännityskorroosiomurtumasta. Esimerkiksi terästen korroosiosta höyrykattiloissa on käytetty termejä ”intergranular corrosion”, ”intergranular failure” ja ”intergranular embrittlement” ja lujien alumiiniseosten korroosiosta lentokonesovelluksissa kuvausta ”corrosion between grains”.

Raerajakorroosioon vaikuttavat rakeiden ja raerajojen välinen potentiaaliero, rakeiden korroosionopeus sekä raekoko. Vaikka rakeiden ja raerajojen välillä olisikin merkittävä potentiaaliero, korroosio voi olla vähäistä, jos rakeiden liukenemisnopeus on pieni ja rakeet ovat suuria [289].

Ruostumattomien terästen raerajakorroosio havaittiin ensimmäiseksi austeniittisilla seoksilla hitsattujen liitosten lähellä. Raerajakorroosion aiheuttaman teräksen haurastumisen ja hajoamisen syytä ei aluksi tunnistettu, koska se oli yhdistelmä väärän lämpökäsittelyn aiheuttamista mikrorakenteen muutoksista, jotka eivät vaikuttaneet mekaanisiin ominaisuuksiin, ja korroosiosta olosuhteissa, joissa teräs normaalisti kesti. Raerajakorroosiota havaittiin tapahtuvan silloin, kun teräs oli liian kauan lämpötila-alueella 350–800 °C. Tällöin raerajoille rikastunut hiili reagoi kromin kanssa karbideiksi, eikä raerajoille ja niiden lähialueille jäänyt riittävää kromipitoisuutta. Kromikarbidien muodostumisen raerajakorroosion selittäjänä esittivät Bain *et al.* vuonna 1933 [79]. Raerajakorroosiota pyrittiin estämään liuottamalla karbidit 1050–1100 °C:een lämpötilassa ja jäähdyttämällä nopeasti. Tämä menetelmä ei kuitenkaan soveltunut kaikille rakenteille. Vuonna 1933 havaittiin, että CrNi18-8-teräksen raerajakorroosio saatiin estettyä lisäämällä titaania neljä kertaa hiilen määrä, ja vuonna 1934, että myös 8-10-kertainen niobimäärä hiileen verrattuna estää raerajakorroosion [29,40]. Ruostumattomien terästen kehittäjistä esimerkiksi Strauss uskoi, että raerajakorroosio poistuisi, jos hiilipitoisuus olisi alle 0,07 %, mutta tämä pitoisuus oli vielä liikaa. Bain *et al.* esittivät tuloksiinsa perustuen, että alle 0,02 % C sisältävillä teräksillä ei tapahtuisi raerajakorroosiota, mutta 1930-luvulla hiilen poistamiseen ei ollut tekniikkaa [79]. Teoria karbidien muodostumisesta ei vielä 1940-luvullakaan saanut kaikkien hyväksyntää, koska raerajakorroosiota ei saatu täysin estettyä, vaikka kromipitoisuus kasvatettiin 25 %:iin ja hiilipitoisuus laskettiin 0,01 %:iin [40].

Ensimmäiset ruostumattomien terästen raerajakorroosion testausmenetelmät perustuivat vauriotapauksiin. Vuonna 1926 W.H. Hatfield havaitsi CrNi18-8-teräksen raerajakorroosiota peittaushappoaltaassa, jossa oli rikkihappoa ja liuennutta kuparia [289]. Koemenetelmäksi muotoutui upotuskoe 8 % rikkihappoliuoksessa, jossa oli kuparisulfaattia. Tätä menetelmää on kutsuttu 1930-luvun alusta Straussin kokeeksi, vaikka Hatfield menetelmän kehittikin [290]. Straussin koe oli ensimmäinen raerajakorroosion paljastava laadunvarmistustesti, ja sillä pystyttiin havaitsemaan karbidien muodostuminen austeniittisiin teräksiin lämpökäsittelyn tai valmistuksen aikana [290]. Huey otti 1927 käyttöön typpihapposovelluksia varten kokeen, jossa näytettä pidettiin neljä kertaa vuorokauden ajan kiehuvaan 65 % typpihapossa [289]. Hueyn kokeella pyrittiin varmistamaan

eri teräserien kestävyys typpihapon valmistuksen olosuhteissa, mutta sen havaittiin tuovan esille myös ferriittisten ja austeniittisten terästen raerajakorroosion. Hueyn testi paljasti myös sigma-faasin aikaansaaman raerajakorroosion [290]. Typpihappotesti ei ollut erityisen luotettava muissa kuin typpihapposovelluksissa. Uusia standardoituja tutkimusmenetelmiä kehitettiin perustuen esimerkiksi upotukseen ferrisulfaatti-rikkihappoliuokseen (Streicherin testi vuodelta 1958), sähkökemialliseen liuottamiseen oksaalihapossa sekä sähkökemialliseen aktivointiin ja aktivoituneen alueen määrittämiseen [289].

Ruostumattomien terästen raerajakorroosion estämiseen käytetyt menetelmät perustuvat ensimmäisiin tutkimuksiin raerajakorroosiosta. Sopivalla hehkutuksella ja nopealla jäähdytyksellä voidaan liuottaa karbidit ja estää niiden uudelleen muodostuminen. Hiilipitoisuuden pienentäminen estää kromikarbidien muodostumista. Tavallisten CrNi18-10 ja CrNiMo18-12-2 teräslajien niukkahiiliset versiot AISI 304L ja AISI 316L ilmestyivät noin 1947, kun teräksen valmistus happipuhalluksella kehittyi. 1970-luvulla käyttöön otetulla AOD-menetelmällä hiilipitoisuutta voitiin laskea edelleen, koska argonpuhalluksella saatiin pienennettyä teräkseen liuenneen hiilen määrää. Ennen hiilen poistamiseen soveltuvien sulatustekniikoiden kehittymistä oli keksitty titaani- ja niobistabilointi hiilen sitomiseksi. Euroopassa suositettiin titaanistabilointia ja Yhdysvalloissa niobistabilointia. [290]

Raerajakorroosiota esiintyy myös alumiinilla, jossa korroosion aiheuttavat raerajoille erkaantuneet intermetalliset faasit, jotka ovat joko jalompia tai epäjalompia kuin alumiinimatriisi. Raerajakorroosiota voi tapahtua riippumatta siitä, ovatko erkaumat jalompia vai epäjalompia kuin alumiini. Alumiiniseosten raerajakorroosiota ei voida estää poistamalla korroosiota aiheuttavat erkaumat, koska erkaumat ovat alumiiniseoksia lujittava mekanismi [290]. Muokatuilla alumiiniseoksilla voi esiintyä hilseilyä, jossa rakeet irtoavat toisistaan pinnan suuntaisina kerroksina [74]. Hilseilyssä korroosiotuotteet ottavat huomattavasti suuremman tilavuuden kuin metalli, ja tämä paine irrottaa metallikerroksia toisistaan.

4.11.6 Eroosiokorroosio

Standardi SFS-EN ISO 8044 määrittelee eroosiokorroosion korroosion ja eroosion yhdessä aiheuttamaksi ilmiöksi, jota voi tapahtua esimerkiksi putkissa, joissa neste virtaa suurella nopeudella, sekä pumpuissa ja putkistoissa, joissa virtaava neste sisältää kuluttavia partikkeleita. Eroosiokorroosion erikoistapaus on kavitaatiokorroosio, eli korroosion ja kavitaation yhdessä aiheuttama ilmiö, jota voi esiintyä esimerkiksi pyörivissä pumpun osissa ja laivojen potkureissa. Virtaavan liuoksen vaikutus korroosioon voi

olla sähkökemiallista tai fysikaalista, ja vain eroosiossa ja kavitaatiossa fysikaalinen kuormitus on vaurion kannalta merkittävää [290].

Riittävän voimakas turbulenttinen virtaus saa aikaan eroosio- ja kavitaatiovaurioita, joita ei voida selittää pelkästään sähkökemiallisten reaktioiden nopeuksien muutoksilla. Ensimmäiset nopeasti virtaavan liuoksen aiheuttamat ongelmat olivat 1890-luvulla ilmenneet nopeiden alusten potkurien kavitaatiovauriot. Kavitaatiota kuvattiin suurina reikinä, jotka muodostuivat potkurien takareunoille ilmakuplien luhistuessa. Potkureiden kavitaatiosta käytettiin myös termiä eroosio, vaikka eroosiolla tarkoitettiin myös virtauksen mukana kulkevien partikkelien aiheuttamia vaurioita. Höyrykoneiden lauhduttimien höyrypuolen korroosiosta käytettiin myös termiä eroosio, vaikka kyse saattoi olla höyryn happamien aineiden aiheuttamasta korroosiosta [69]. Virtaavan veden tai höyryn aiheuttamista vaurioista lauhduttimissa, pumpuissa jne. käytettiin hyvin vaihtelevasti termejä korroosio, eroosio ja abraasio [264]. Virtaavan liuoksen vaikutusta metallien korroosioon alettiin tutkia 1900-luvun ensimmäisenä vuosikymmenenä. Tutkimusten tulokset olivat ristiriitoja herättäviä, koska virtausnopeuden kasvaessa korroosionopeus aluksi kasvoi ja sen jälkeen pieneni. Tämä muutos osattiin sovittaa yhteen passivoitumisen kanssa vasta 1920-luvulla.

1920-luvulla virtaavan liuoksen aikaansaamien vaurioiden ääripäinä pidettiin hyvin nopean virtauksen aikaansaamaa kavitaatiota ja paikallaan olevan tai hitaasti liikkuvan virtauksen aikaansaamaa korroosiota. Näiden välillä esiintyi vaihtelevan terminologian mukaan eroosikorroosiota, kavitaatiokorroosiota tms. Eroosikorroosiota oli esimerkiksi lauhdutinputkissa yli 2,5-3 m/s virtausnopeuksilla havaittu kuvan 48 mukainen vaurio [287].

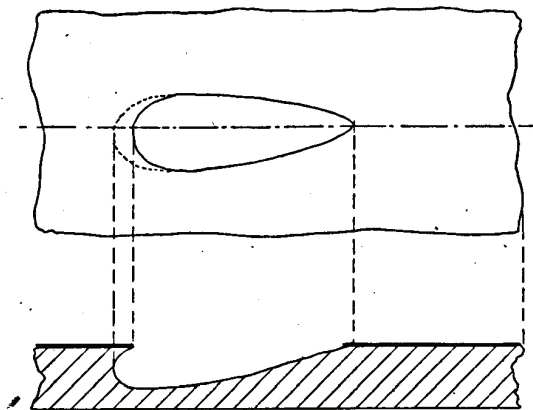


FIG. 18.—(Direction of Flow from Right to Left.)

Kuva 48. Messinkisten lauhdutinputkien eroosikorroosiovaurion kaavakuva, virtaus on ollut oikealta vasemmalle [287].

Virtaava aine voimistaa korroosiota viidellä eri mekanismilla, jotka ovat turbulenttinen virtaus, partikkelieroosio liuoksessa tai kaasussa, ilmakuplien aikaansaama eroosio liuoksessa ja kavitaatio. Virtausnopeuden vaikutus riippuu korroosiomekanismista. Jos sähkökemiallinen korroosio on määräävämpi kuin fysikaalinen rasitus, virtausnopeuden vaikutus on pienempi. Korroosion ja eroosion yhteisvaikutus riippuu virtausnopeudesta yhtälön (43) mukaisesti. Yhtälössä (43) eksponentti y on 0, kun korroosio on varauksensiirron kontrolloima, välillä 0-1 kun varauksensiirto ja aineensiirto vaikuttavat molemmat, 1 passivoituvalle metallille, 2-3 partikkelien aikaansaatulle eroosiolle ja 5-8 kaasussa olevien pisaroiden ja kavitaation aiheuttamalle rasitukselle. [290]

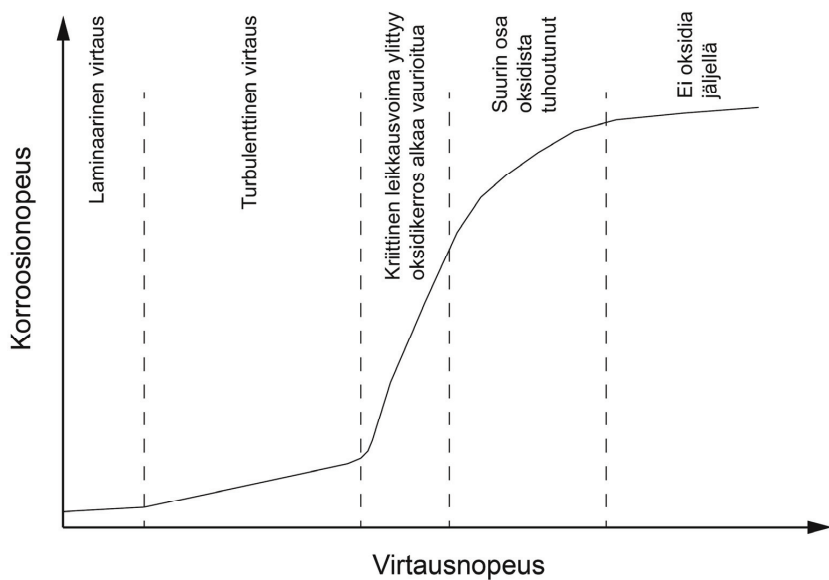
$$korroosio + eroosio \propto (v_{liuos})^y \quad (43)$$

Turbulenttisen virtauksen voimakkain rasitus kohdistuu alueille, joissa virtaus on häiriytynyt rakenteen poikkeaman, kuten mutkan, halkaisijan muutoksen, liitoksen, pumpun, venttiilin, asennusvirheen tai muun vastaavan tekijän takia. Korroosionopeuden muutos on suurempi metalleilla, joita suojaa paksu, mekaanisesti heikko kerros, kuin passivoituvilla metalleilla, joita suojaa ohut, nopeasti uusiutuva passiivikerros [290]. Turbulenttisen virtauksen yhteydessä oli usein havaittu korroosion voimistuminen, kun tietty virtausnopeus ylitetään. Tämä johti kriittisen leikkausvoiman ajatukseen, jonka mukaan pintaan kohdistuva rasitus riippuu pinnan karheudesta, virtaavan nesteen tiheydestä ja virtausnopeudesta. Putkistojen eroosiokorroosion arviointiin käytettiin toisen maailmansodan aikoihin riippuvuutta (44), jonka mukaan suurin sallittu virtausnopeus pieneni virtaavan nesteen tiheyden kasvaessa [196]. 1970-luvulla esitettiin, että leikkausvoima τ_w kasvoi suhteessa nesteen tiheyteen ja virtausnopeuden neliöön, yhtälö (45) [290,291].

$$v_{crit} = v_{akio} / \sqrt{\rho} \quad (44)$$

$$\tau_w = f \left(\frac{1}{2} \cdot \rho \cdot v^2 \right) \quad (45)$$

Kriittisen virtausnopeuden määrittäminen muuttumattomassa tilassa olevan virtauksen leikkausvoiman perusteella antoi liian hyvän kuvan tilanteesta, ja siksi mitoitusarvoina käytettiin virtausta, joka vastasi puolta kriittisestä leikkausvoimasta. Tämä arvo sopi yhteen esimerkiksi kupariseoksilla todetun kriittisen virtausnopeuden kanssa. Virtausnopeuden vaikutus korroosionopeuteen on esitetty kuvassa 49.



Kuva 49. Virtausnopeuden vaikutus korroosionopeuteen laminaarisessa ja turbulentsissa virtauksessa, viitteen [291] mukaan.

Virtauksen aikaansaamien korroosiotilanteiden tarkasteluun otettiin 1950- ja 1960-luvulla mukaan pinnalla tapahtuvien ilmiöiden nopeus ja mittaukset pyörivillä elektrodeilla. 1960- ja 1970-luvulla tilannetta ryhdyttiin tutkimaan tarkemmin virtausdynamiikan avulla. Tutkimukset keskittyivät aluksi lähinnä yhden faasin virtauksiin, ja monen faasin tilanteita alettiin tarkastella 1970- ja 1980-luvulla [292]. Jos korroosionopeus riippuu katodisen reaktion lähtöaineen aineensiirrosta, eri virtausgeometrioilla pätee riippuvuus (46)

$$Sh = \alpha \cdot Re^{\beta} \cdot Sc^{\gamma} \quad (46)$$

missä Sh on Sherwoodin luku, Re on Reynoldsin luku ja Sc on Schmidtin luku ja α, β, γ ovat kertoimia. Koska Sherwoodin luku kuvaa aineensiirtonopeutta, eli siis korroosionopeutta katodisen reaktion kontrolloidessa, ja Reynoldsin luku riippuu virtausnopeudesta, korroosionopeuden riippuvuutta virtausnopeudesta voitiin kuvata $w = \text{vakio} \cdot v^c$, joka on samanlainen riippuvuus kuin yhtälössä (44) [290].

Partikkelien aiheuttamaa eroosiorossoa on tutkittu paljon 1980-luvulta alkaen [292]. Partikkelien kuluttava vaikutus riippuu niiden kineettisestä energiasta, eli iskunopeudesta, iskukulmasta ja partikkelin massasta. Partikkelierossioon vaikuttavat myös lietetiheys, partikkelien koko, kovuus, muoto ja mikrokarheus. Virtauksen mukana kulkevat kiinteät partikkelit voivat vaurioittaa sekä suojaavia kerroksia että itse metallia. Partikkelien

kovuus suhteessa materiaalin kovuuteen on usein määräävä tekijä [290]. Jos partikkelien nopeus on pieni, ne eivät riko passiivikerrosta, ja korroosio on passiivitalan hidasta korroosiota. Suuremmalla nopeudella passiivikerroksen vaurioituu, metalli pyrkii passivoitumaan uudelleen, ja partikkelierosio kuluttaa metallia. Tällöin korroosion ja eroosion vaikutukset ovat samaa suuruusluokkaa. Suurilla virtausnopeuksilla vaurio on pääasiassa eroosiota [292].

Virtauksen mukana kulkevien pisaroiden ja kuplien aiheuttamat eroosiovauriot tulivat esille höyrykoneissa. Kaasuvirtauksen mukana kulkevien nestepisaroiden aiheuttamia vaurioita ilmeni esimerkiksi höyryturbiineissa, ja ne olivat samanlaisia teräviä kuoppia kuin kavitaation aikaansaamat vauriot. Pisaroiden aiheuttamasta korroosiosta ja kulumisesta on tullut merkittävä ongelma öljynporauksessa, jossa virtaavissa liuksissa voi olla useita nestefaaseja. Höyrykoneiden lauhduttimissa ilmeni ilmakuplien aikaansaamia hevosenkengän muotoisia vaurioita, joista on mainittu, että ”hevonon kävelee vastavirtaan”. Kaasukuplien pehmeille metalleille aiheuttamista vaurioista käytettiin ilmeisesti ensimmäisenä nimitystä ”impingement attack”, joka nykyään tarkoittaa myös partikkelien tai nestepisaroiden aiheuttamia vaurioita. [290]

Kavitaation aiheuttama mekaaninen rasitus perustuu luhistuvan kaasukuplan aikaansaamaan iskuaaltoon, nestesuihkuun tai molempiin [290]. Kavitaation aiheuttamille paineiskun suuruudeksi on mitattu 60–1500 MPa, joka ylittää useiden metallien lujuuden [292]. Kun kavitaatio rikkoo metallia suojaavan passiivikerroksen, metalli pyrkii passivoitumaan uudelleen, mutta kavitaatio rikkoo passiivikerroksen, ja siksi korroosionopeuskin on suuri.

Eroosiokorroosion estämiseen on sovellettu kolmea lähestymistapaa. Ensimmäinen tapa perustuu hydrodynamiikan hallitsemiseen, eli laitteistot on suunniteltava ja rakennettava niin, että niissä on mahdollisimman vähän virtausta häiritseviä tekijöitä, kuten teräviä liitoksia, tiukkoja mutkia ja epätasaisia pintoja. Toinen tapa perustuu laitteiston ajotapaan, eli virtausnopeus pyritään pitämään riittävän pienenä. Tämä tosin on yleensä tuotantonopeuden kannalta vähemmän toivottava vaihtoehto. Erityisesti kavitaatiota vastaan tehokas tapa on laitteiston staattisen paineen kasvattaminen. Kolmas tapa perustuu materiaalinvalintaan, koska kriittinen virtausnopeus on myös materiaalista riippuva ominaisuus. Eroosiokorroosiota vastaan käytetään kasvavassa määrin passivoituvia metalleja, koska niiden passiivikalvot ovat mekaanisesti kestävämpiä kuin esimerkiksi kupariseosten pinnalle muodostuvat kerrokset. Metallin lujuus ja pintakovuus lisäävät kestävyttä varsinkin pisaraeroosiota ja kavitaatiota vastaan. [292]

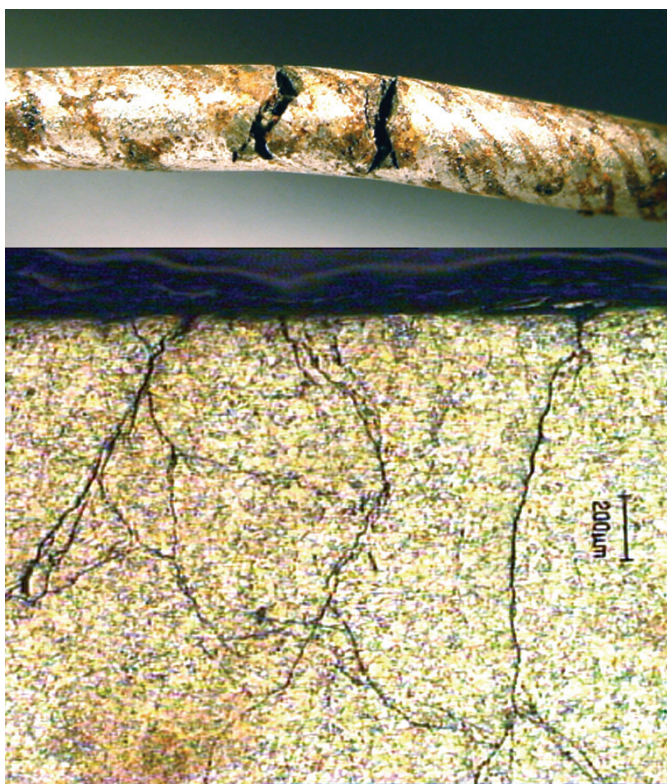
4.11.7 Jännityskorroosio

Standardin SFS-EN ISO 8044 määritelmän mukaan jännityskorroosio tai jännityskorroosiomurtuma on korroosion ja ulkoisen tai sisäisen vetojännityksen yhdessä aiheuttama ilmiö. Lähes kaikilla metalliryhmillä on havaittu jännityskorroosiota tietyillä metallin, ympäristön ja jännitystilan yhdistelmillä. Jännityskorroosioon johtavia yhdistelmiä oletettiin vielä 1900-luvun puolivälissä olevan melko vähän, mutta uusia ympäristöolosuhteita tulee jatkuvasti lisää [290]. Teräksen lipeäaurautta höyrykattiloissa alkoi esiintyä 1860-luvulla, 1860-luvulla havaittiin ilmeisesti ensimmäiset messinkien varastorepeämisen tapaukset Intiassa ja messinkien jännityskorroosiota dokumentoitiin yleisemmin muokatuissa esineissä 1906, 1886 ferrikloridin havaittiin aiheuttavan 13 karaatin kultaesineissä murtumia ja 1920-luvulla murtumia havaittiin lyijykaapeleissa, alumiiniseoksissa ja teräksessä nitraattiliuoksissa [293]. Ruostumattomien terästen vauriot kloridiliuoksissa havaittiin 1937. 1960-luvulla havaittiin muun muassa ruostumattomien terästen vauriot ydinreaktoreissa, titaanin repeäminen vedettömässä vetyperoksidissa, teräksen vaurioituminen hiilidioksidi-vesiseoksissa ja ammoniakissa, zirkoniseosten murtumat ydinpolttoainesauvojen suojakuorissa ja nikkeliseosten vaurioituminen höyryssä [294]. Jännityskorroosion aikaansaamat vauriot voivat edetä raerajoja pitkin tai rakeiden läpi, ja vauriot voivat olla hyvin erinäköisiä kappaleesta riippuen. Kuvassa 50 on jännityskorroosion rikkoma messinkinen vetonuppi ja kuvassa 51 kloridien aiheuttamia jännityskorroosiomurtumia ruostumattomassa teräksessä.

Jännityskorroosioon vaikuttavat metallin koostumus ja rakenne, ympäristön kemia, metallin ja ympäristön väliset sähkökemialliset ilmiöt sekä metallin jännitystila. Jännityskorroosion selittäviä teorioita on kehitetty toistasataa vuotta. Aluksi oletettiin, että murtuma johtuisi joko voimakkaista sisäisistä jännityksistä tai korroosiosta, eli toista vaikuttavista tekijöistä ei osattu ottaa huomioon [293]. Jo 1893–1894 oli kyllä havaittu, että useilla rauta- ja teräsmateriaaleilla jännityksen alla oleva tai muokattu alue on anodinen verrattuna muuhun metalliin [47]. 1910- ja 1920-luvulla jännityskorroosion selittävänä tekijänä pidettiin usein rakeiden välissä olevan amorfisen kerroksen liukenemista [293,295,296]. Tämä ajatus perustui siihen, että 1900-luvun alkupuolella eri metalleilla havaitut jännityskorroosioon liitetyt murtumat etenivät aina raerajoja pitkin. 1940-luvulla alettiin ottaa huomioon sähkökemiallisen korroosion vaikutus. Ensimmäinen yleinen jännityskorroosion teoria rakentui sen varaan, että metallin rakenteessa on jatkuvia heikkoja polkuja, joihin keskittyvä liukeneminen saa aikaan jännityskeskittymiä polun tai särön kärkeen, ja jännitys repii metallia hajalle [293,297].



Kuva 50. Messinkinen vetonuppi, jossa on jännityskorroosiota voimakkaasti muokatulla alueella. Copyright: Aalto-yliopisto, Korroosion ja hydrometallurgian tutkimusryhmä.



Kuva 51. Kloridien aiheuttamaa jännityskorroosiota ruostumattomassa teräksessä. Copyright: Aalto-yliopisto, Korroosion ja hydrometallurgian tutkimusryhmä.

Paikallinen korroosio aktiivisia polkuja pitkin ja jännityksen keskittyminen eivät selittäneet jännityskorroosiota riittävän hyvin. Jännityskorroosion mekanismiin ei ollut helposti löydettävissä selitystä, koska näennäisesti samoissa metallin ja ympäristön korroosiojärjestelmissä jännityskorroosiota toisinaan tapahtui ja toisinaan ei. 1940-luvulla kehitettiin uusia teorioita perustuen passiivikerrosten murtumiseen sekä pinnalla että säröjen sisällä ("film rupture theory"), pienissä paikallisissa raoissa tapahtuvaan korroosioon, joissa korroosioaurion kasvaessa riittävän suureksi mekaaninen rasitus repii metallin hajalle ("mechanical theory"), ja metastabiilien faasiin hajoamiseen jännityksen vaikutuksesta särön kärjessä ja hajoamistuotteiden liukenemiseen ("strain-accelerated decomposition theory") [293]. Nämä teoriat eivät loppujen lopuksi poikenneet merkittävästi yleisestä sähkökemiallisesta teoriasta. Yhdistämällä metallin rakenteen epäjalot polut ja mekaaninen murtuminen, joka pysähtyy hetimitäin mikrorakenteen esteeseen kunnes tämä on luennut sähkökemiallisesti pois, päädyttiin teoriaan, jossa jännityksen aikaansaama plastisesti muokkautunut alue on anodinen ja liukenee [298]. Tätä teoriaa vastaan oli se seikka, että jännityskorroosiota tapahtui vain tietyissä ympäristöissä, eikä tietyille metallille vaarallinen aine välttämättä vaikuttanut lainkaan toiseen metalliin. Kemisorption vaikutusta sähkökemiallisten reaktioiden nopeuksiin ehdotettiin jännityskorroosion selittäväksi tekijäksi. Tämäkään selitys ei vaikuttanut toimivalta, koska esimerkiksi nitraatti- ja hydroksidi-ionit voivat erikseen aiheuttaa teräksen jännityskorroosiota, mutta yhdessä eivät [298].

Galvele esitti 1999, että metallista riippuen jännityskorroosio voi tapahtua eri mekanismeilla. Jos metallin rakenteessa on liukenevia polkuja, kuten AlCu-seoksissa tai herkistyneessä ruostumattomassa teräksessä, jännityskorroosio tapahtuu polkujen anodisen liukenemisen kautta. Jos metalli on hyvin lujaa tai se muodostaa hydridejä, vedyllä on merkittävä osuus. Jos metalli on homogeeninen, kuten austeniittinen ruostumaton teräs, messinki, nikkeliseos tai jalometalli, jännityskorroosio etenee "surface mobility mechanism" -mallin mukaan. Tässä mallissa särön kärjessä oleva atomi siirtyy voimakkaan jännityksen alla olevalta alueelta pintadiffuusiolla pienemmän jännityksen alueelle särön reunalle. Särön eteneminen riippuu pintadiffuusiosta, ja ympäristö muuttaa sen tapahtumista. [294]

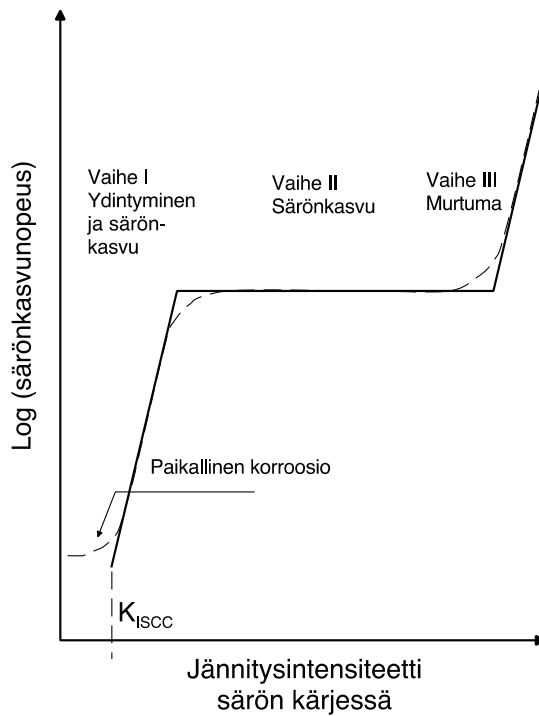
Nykyään on luovuttu ajatuksesta, että olisi olemassa kaikki vauriomekanismit kattava malli [299]. Jännityskorroosioon vaikuttavat metalli, ympäristö ja jännitystila sekä niiden vaihtelu ajan mukana. Sähkökemialliselta kannalta jännityskorroosion taustalla on metallin passivoitumisen ja aktivoitumisen vaihtelu. Jos metalli ei passivoituisi, se syöpyisi tasaisesti, ja jos se passivoituisi kunnolla, korroosiota ei tapahtuisi. Passivoituvilla metalleilla jännityskorroosiota tapahtuu, kun passiivikalvo vaurioituu, esimerkiksi

ruostumattomilla teräksillä kloridien takia. Aktiivisesti syöpyvillä metalleilla jännityskorroosiota esiintyy, kun passivoituminen on epätäydellistä, esimerkiksi teräksellä passivoivien, anodisina inhibiitteinä toimivien NO_3 , OH , PO_4 tai CO_3/HCO_3 pitoisuuden ollessa liian pienen [290]. Newman esittää viisi eri tilannetta, jotka voivat johtaa jännityskorroosioon [299]:

- Epätäydellinen passivoituminen aktiivi-passiivimuutosalueella, esimerkiksi teräkset emäs-, nitraatti- tai bikarbonaattiliuksissa.
- Kloridien aikaansaama hidas paikallinen korrosio ruostumattomilla teräksillä, alumiinilla tai titaanilla.
- Pinnan valikoiva liukeneminen, joka ei johda kattavan ja suojaavan oksidikerroksen muodostumiseen. Tämä mekanismi voi esiintyä esimerkiksi kullalla ja ruostumattomilla teräksillä.
- Epätavallisten pintakerrosten muodostuminen, kuten teräksen nitridikerros vedettömässä ammoniakissa. Matalissa lämpötiloissa jodi voi aiheuttaa zirkoniumin ja kloridi lujien terästen jännityskorroosiota kaasufaasissa.
- Aktiivialueella tapahtuva liukeneminen, joka voi johtaa esimerkiksi lujilla teräksillä vedyn tai tavallisilla teräksillä rikkivedyn aikaansaamaan jännityskorroosioon.

Jännityksen kannalta tarkastelun lähtökohtana oli pitkään se ajatus, että tietyn kynnysjännityksen alapuolella jännityskorroosiota ei esiinny. Jo 1920-luvulla oli todettu, että jännityskorroosio sai aikaan murtuman jännityksen ollessa metallista riippuen 30–60 % murtolujuudesta [295]. Uusi tulkinta kynnysjännitykselle on se, että tietyn jännitystason yläpuolella jännityskorroosiomurtuma etenee varmasti [290].

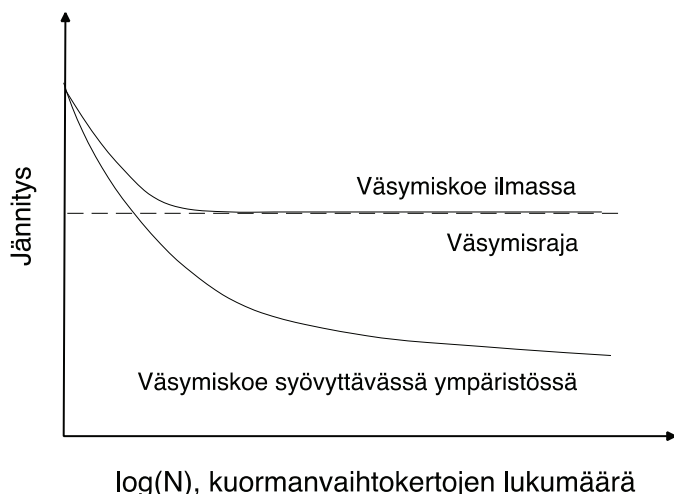
1960-luvulla todettiin, että jännityskorroosion aikaansaama vaurio etenee useammassa vaiheessa. Aluksi korrosio saa aikaan olosuhteet, joissa jännityskorroosio voi ydyntyä. Seuraavaksi korrosio alkaa edetä, ja särö kasvaa. Lopulta kappale murtuu mekaanisesti, koska jäljelle jäänyt kuormaa kantava ainesvahvuus on liian pieni. Kuvassa 52 on esitetty jännitysintensiteetin vaikutus särönkasvunopeuteen. Kun jännitysintensiteetti on pienempi kuin K_{ISCC} , särönkasvunopeus lyhytaikaisissa kokeissa on merkityksettömän pieni. Esimerkiksi Speidel määrittä K_{ISCC} -arvoja FeCrNi-seoksille kuumassa, väkevässä natriumkloridiliuksessa, ja K_{ISCC} oli se jännitysintensiteetin arvo, jolla särönkasvunopeus oli alle $3 \cdot 10^{-11}$ m/s eli alle 0,2 mm kolmessa kuukaudessa [300]. Alueella I särönkasvunopeus kasvaa, kun jännitysintensiteetti kasvaa. Alueella II särönkasvunopeus ei riipu jännitystilasta, mutta siihen vaikuttavat liuoksen happamuus, lämpötila ja viskositeetti. Liuoksen syövyttävyyden kasvaessa alue I siirtyy kohti pienempää jännitysintensiteettiä ja alue II kohti suurempaa särönkasvunopeutta.



Kuva 52. Jännitysintensiiteetin vaikutus särönkasvunopeuteen viitteen [301] mukaan.

4.11.8 Korroosioväsyminen

Standardin SFS-EN ISO 8044 mukaan korroosioväsyminen on korroosion ja vaihtelevan venymän yhdessä aiheuttama ilmiö, joka usein aiheuttaa murtumia. Korroosioväsymistä voi tapahtua, kun metallia kuormitetaan jaksottaisesti syövyttävässä ympäristössä, kuva 53. Korroosioväsyminen havaittiin ensimmäiseksi ensimmäisen maailmansodan aikana merimiinojen raivauksessa käytetyissä teräsvaljereissa, ja se tunnistettiin korroosion ja mekaanisen rasituksen yhteisvaikutukseksi 1917 [164,302]. Korroosioväsymiseen liittyviä tapauksia analysoitiin 1925–1940 ja korroosioväsymisen mekanisme selvitettiin 1940–1950-luvuilla usean tutkimusryhmän toimesta. Korroosioväsymisen mekanismi alkoi selvitä, kun korroosion sähkökemiallinen teoria hyväksyttiin yleisesti [302]. Korroosiomekanismiksi todettiin suurimman jännityksen kohdalla tapahtuva plastinen deformaatio, joka johtaa paikalliseen korroosioon ja edelleen murtumien alkuihin jännityksen keskittyessä näihin kohtiin. Kun murtumat kasvavat riittävän suuriksi, kappale tuhoutuu mekaanisen murtuman takia.



Kuva 53. Korroosioväsymisen vaikutus materiaalin kestoikään viitteen [302] mukaan.

Miinanraivauksen vajereiden jälkeen korroosioväsymistä todettiin 1920- ja 1930-luvuilla alusten potkuri- ja peräsinakseleissa, autojen ohjausjärjestelmissä, höyrykattiloiden ja lämmönvaihtimien putkissa, turbiinien kiekoissa ja siivissä, raidekaluston akseleissa ja jousituksessa, kemian prosessien putkistoissa, lentokoneiden ohjausvajereissa, pumpuissa, vesijäähdytetyissä dieselmoottorien männänvarsissa, ratapölkyissä, kallioporissa, öljylähteiden pumppujen nostotangoissa ja kuumavalssauksen vesijäähdytetyissä valsseissa [44,302]. Korroosioväsymistä esiintyi kaikilla tärkeimmillä metalliseoksilla, ja väsymistutkimuksesta muodostui metallurgeille tärkeä tutkimusalue.

Korroosioväsymisen estämiseksi pyrittiin estämään toistuvien jännitysten muodostuminen sekä korroosioerien muodostuminen, erityisesti huolehtimalla siitä, että rakenteessa ei ole teräviä kulmia, epätasaisuuksia eikä happipitoisuuserojen aikaansaamia korroosioikennoja. Paravaanivajereiden korroosiosuojaukseksi keksittiin ilmeisesti sattumalta kuumasinkitys. Myöhemmin varmistettiin, että sinkkipinnoitteet suojaavat jännityskorroosiolta upotuksessa, vaikka ilmastossa ne eivät aina auttaneetkaan ja saattoivat pienentää väsymislujuutta. Pinnoitteina käytettiin pääasiassa epäjalvoja metalleja, jotta pinnoitteen vauriot eivät kiihdyttäisi korroosiota [63,302]. Eräs tärkeä havainto oli, että lujien duralumiiniseosten korroosionkestävyyttä voitiin parantaa pinnoittamalla ne puhtaalla alumiinilla. Pinnan muokkaaminen niin, että siihen saatiin puristusjännitys, ja teräksen pinnan nitraus saattoivat myös auttaa [302]. Joissakin kohteissa tavallista suuremmat inhibiittipitoisuudet saattoivat toimia [44].

4.11.9 Vetyhauraus

Vetyhauraus on standardin SFS-EN ISO 8044 mukaan ilmiö, jossa metallin lujuus tai sitkeys pienenee, koska siihen absorboituu vetyä. Vetyhauraus voi aiheutua esimerkiksi korroosion tai elektrolyysireaktioiden metallin pinnalla kehittämästä vedystä tai hitsauksesta. Metallin pinnalle adsorboitunut vetyatomi joko muodostaa vetykaasua tai absorboituu metalliin. Korroosioympäristössä olevat P, As, Sb, S, Se ja Te sekä jotkut anionit kuten CN^- , CNS^- ja I^- sekä hiili- ja rikkiyhdisteet kuten CS_2 , CO, CSN_2H_4 ja H_2S voivat estää vetykaasun muodostumista ja edistää vedyn absorptiota. Jotkut orgaaniset typpi-, rikki- ja happiyhdisteet kuten sulfoksidit, amiinit ja silaanit voivat auttaa vetykaasun muodostumista ja estää vedyn adsorptiota [194]. Vetyhauraus voi johtaa erilaisiin metallin murtumisilmiöihin, taulukko 12. Esimerkki vetykaasun aikaansaamasta kuplimisesta on esitetty kuvassa 54.

Taulukko 12. Vedyn aiheuttamat vauriotyypit [194,303,304].

Mekanismi	Metallit	Vedyn lähde	Olosuhteet	Mekanismi
Haurastuminen (HEE)	Teräkset, Ni-seokset, Ti	Vetykaasu	$p=10^{-11}\dots10^3$ atm $T=-100\dots700$ °C	
Jännityskorroosio (HSC)	Seostamatotomat ja niukkaseosteiset teräkset	Sähkökemiallisesti muodostunut	$x_{\text{H}}=0,1\text{--}10$ ppm $T=-100\dots100$ °C	Sisäinen diffuusio jännityskeskittymiin
Sitkeyden pieneminen	Teräkset, Ni-seokset, Bepronssi	Vetykaasu, sähkökemiallisesti muodostunut	$x_{\text{H}}=0,1\text{--}10$ ppm $T=-100\dots700$ °C	
Vetyhyökkäys	Seostamatotomat ja niukkaseosteiset teräkset	Vetykaasu	$p=10^3$ atm asti $T=200\text{--}600$ °C	Hiilenkato, karbidien tai metaanin muodostuminen
Kupliminen	Teräkset	Rikkivetykorroosio, sähkökemiallisesti muodostunut	$\alpha_{\text{H}}=100\text{--}1000$ atm $T=0\text{--}700$ °C	Vetykaasu muodostuu metallin sisällä
Sisäiset halkeamat	Teräsvalut ja -takeet	Vesihöyry reagoi sulan metallin kanssa	Liennut vety erkautuu jäähtyessä	Vedyn diffuusio huokosiin
Mikrohalkeilu	Teräkset	Vetykaasu	$p=2\text{--}8\cdot10^3$ atm $T=20\text{--}100$ °C	Halkeamaverkko muodostuu
Virumisen voimistuminen	Teräkset, Ni-seokset	Vetykaasu tai sisäinen vety	$x_{\text{H}}=1\text{--}10$ ppm $p=10^3$ atm asti $T>0,5\cdot T_{\text{m}}$	Vedyn adsorptio dislokaatioihin tai kiinteät liuokset
Hydridien muodostuminen	V, Nb, Ta, Ti, Zr	Sulaan liennut vety, sähkökemiallisesti muodostunut	$\alpha_{\text{H}}>\text{liukoisuus}$ $p=1\text{--}10^3$ atm	Hydridien muodostuminen metalliin



Kuva 54. Teräksen suolahappopeittauksessa muodostuneita vetykuplia. Copyright: Aalto-yliopisto, Korroosion ja hydrometallurgian tutkimusryhmä.

Ensimmäinen dokumentoitu esimerkki vetyhauraudesta on ilmeisesti vuodelta 1873. W.H. Johnston Manchesterista kuvasi, kuinka raudan ja teräksen sitkeys katoaa, kun niitä pidetään minuutteja suolahapossa tai rikkihapossa [293]. Vaikutus saattoi olla niin voimakas, että hapossa pidetty lankakieppi hajosi palasiksi pudottuaan lattialle. Vuonna 1874 University of Manchesterin professori O. Reynolds osoitti, että haurastuminen johtui vedystä [293]. Reynolds havaitsi myös, että vety poistuu teräksestä, ja hän toi esille mahdolliset riskit höyrykattiloille ja laivoille. Johnston jatkoi vedyn vaikutuksen tutkimuksia, ja useat muutkin tutkijat toivat esille vedyn vaikutuksen teräksen lujuuteen ja sitkeyteen seuraavan kolmenkymmenen vuoden aikana. Teräs haurastui ainoastaan pelkistävässä, vetyä kehittävässä hapossa. Haurastumista tapahtui myös neutraaleissa liuoksissa ja emäksissä, kun teräs oli kytketty yhteen sinkin kanssa niin, että teräs toimi katodina vetyä kehittäen [293].

Vedyn aiheuttamien vaurioiden selitykseksi on ehdotettu vetykaasun aikaansaamaa metallin sisäistä painetta, murtumien pintaenergian pieneenemistä, metalliatomien välisten sidosten heikentymistä, dislokaatioiden liikkumisen helpottumista ja vedyn aiheuttamia faasimuutoksia. Ensimmäinen selitys vedyn aiheuttamille vaurioille teräksissä oli Pfeilin 1926 esittämä mekanismi, jonka mukaan vety adsorboituu liukutasoille ja heikentää niiden välistä sidosta. Zappfe ja Sims esittivät 1941 sisäisen paineen

saavan aikaan vauriot. Pfeilin ilmeisesti virheellistä ajatusta kehitettiin 1950-luvulla niin, että vety heikentää atomien välisiä sidoksia ja saa aikaan mikrohalkkeamia, jotka sitten liittyvät varsinaiseen kasvavaan murtumaan. 1970-luvulla tuotiin esille teoria, jonka mukaan vety kerääntyy jännityskeskittyymiin ja saa aikaan plastisia muodonmuutoksia. 1970-luvulla esitettiin, että liennut vety vaikuttaa dislokaatioiden liikkeisiin, että murtuman sisällä pinnalle ja pinnan alle ensimmäisiin atomikerrokseen adsorboitunut vety heikentää atomien välisiä sidoksia ja edelleen, että tietyillä metalleilla murtuma johtuu särön kärjessä tapahtuvasta hydridien muodostumisesta. Lynch tiivistä 2007, että vauriomekanismeja on neljä: Toistuva hauraiden hydridien muodostuminen särön kärkeen, liunneen vedyn aiheuttama paikallinen plastinen muodonmuutos ”hydrogen-enhanced localised plasticity” (HELP), paikallisen korkean vetypitoisuuden aiheuttama sidosten heikentyminen ”hydrogen-enhanced decohesion” (HEDE) ja kahden edellisen yhdistelmänä adsorboituneen vedyn aikaansaama sidosten heikentyminen, ja sitä seuraava murtumaa edistävä dislokaatioiden emissio ”adsorption-induced dislocation-emission” (AIDE) [305].

Vedyn aiheuttamien vaurioiden terminologiasta ei ole yksiselitteistä kuvausta, ja osa vaurioista voidaan katsoa jännityskorroosion aiheuttamiksi. Lujille metalleille vety voi aiheuttaa murtumia jo pienillä pitoisuuksilla. Tätä mekanismia kutsutaan usein vetyhaurauksiksi, ”hydrogen embrittlement” (HE). Vähemmän lujille metalleille vety voi aiheuttaa pinnalle kuplia tai sisäisiä halkeamia ja kuplia. Vauriot muodostuvat, kun vetyä kerääntyy mikrorakenteen epäjatkuvuuskohtiin, ja se muodostaa kaasua, joka paineellaan rikkoo metallin rakenteen. Tätä vauriomekanismia kutsutaan nimellä ”hydrogen-induced cracking” (HIC) tai ”stepwise cracking” (SWC), mutta termiä HIC on käytetty kuvaamaan kaikkia vedyn aiheuttamia vaurioita. Kun vetykuplien aikaansaamiin vaurioihin yhdistetään jännitys, termejä saadaan lisää, kuten esimerkiksi ”stress-oriented hydrogen-induced cracking” (SOHIC). Jos vaurion aiheuttajana ovat rikkiyhdisteet, voidaan käyttää nimitystä ”sulfide stress cracking” (SSC). Vetyhauraudella on tarkoitettu myös vetyatmosfäärissä ja korkeissa lämpötiloissa tapahtuvaa teräksen sisäistä metaanin muodostumista, joka johtaa haurastumiseen. [290]

5 Korroosioneston kehittyminen

Korroosion taustalla vaikuttavat tekijät olivat antiikin aikana vielä tuntemattomia, mutta jo tuolloin korroosiota osattiin estää eri menetelmillä. Roomalaiset tunsivat raudan, kuparin ja lyijyn korroosion ja osasivat toimia niiden estämiseksi. Esimerkiksi Välimeren maiden laivanrakentajat kiinnittivät alusten pohjiin lyijylevyjä laivamatojen torjumiseksi. Lyijylevyt kiinnitettiin kuparinauloilla, niiden välille muodostui galvaaninen korroosiopari, ja ongelma ratkaistiin pinnoittamalla naulojen kannatkin lyijyllä. Roomalainen Plinius vanhempi (23–79 jKr.) ehdotti jo noin vuonna 70 bitumin, pien, lyijyvalkoisen ja kipsin käyttöä raudan suojaamiseksi korroosiolta ja tärpätin ja pien seosta pronssin suojaamiseen. Tällä tasolla korroosionestotekniikka pysyikin Euroopassa seuraavat 1800 vuotta. Korroosion olemassaolo tiedettiin ja sen estämiseksi tunnettiin menetelmiä, mutta korroosionestotekniikan tausta luotiin vasta 1900-luvulla sähkökemian tietämyksen kehityttyä riittävän pitkälle. Taustatietojen ja tietojen yhdistelemisen puute johti useisiin nykyään itsestään selviin korroosio-ongelmiin. Samoihin aikoihin, kun kuparia sementoitiiin raudalla kaivosvesistä, Englannin laivastolla oli ongelmia nopeakulkuisten alusten kanssa. 1760-luvulla alusten pohjat alettiin päällystää ohuilla kuparilevyillä, ja tämä johti mm. peräsinten kiinnitysrautojen tuhoutumiseen. Syöpymistä ei kuitenkaan osattu yhdistää kuparin talteenoton sementaatioreaktioon.

Vielä 1900-luvun alussa korroosiota saatettiin pitää normaalina ilmiönä, joka kuului teknisten laitteiden ja rakenteiden elinkaareen ja loppuun kulumiseen. 1900-luvun puoliväliin mennessä ajatustapa oli muuttunut korroosionestomenetelmien käyttämiseen laitteiden ja rakenteiden käyttöään pidentämiseksi ja käyttövarmuuden parantamiseksi [306]. Korroosionestoratkaisut perustuivat silti usein varmuuden vuoksi turhan kestävien materiaalien käyttöön, ylimitoitettuihin ainesvahvuuksiin tai toimimiseen olosuhteissa, joissa oltiin varmasti jonkin kriittisen lämpötilan, pitoisuuden, paineen tms. alapuolella [307].

Korroosionestomenetelmien kehittyminen on alkanut pinnoittamisella ja maalaamisella jo antiikin aikana. Sähkökemiallinen suojaus uhrautuvilla anodeilla oli keksitty 1820-luvulla, mutta sen kehittäminen toimivaksi ratkaisuksi kesti yli sata vuotta. Materiaalinvalintaa eri käyttökohteisiin on

tehty aina, vaikka korroosionkestävyys ei aina ole ollut ensisijainen valinnan peruste. Materiaalien kehittäminen korroosionestotarkoituksiin on alkanut 1800-luvun lopulla kuparilla seostetusta teräksestä ilmastorasitukseen ja saanut vauhtia 1900–1920-luvuilla kupari- ja nikkeliseoksista sekä ruostumattomista teräksistä. Inhibiiteistä on tehty ensimmäisiä tutkimuksia 1800-luvun puolivälissä, ja muut ympäristön muuttamiseen perustuvat menetelmät ovat alkaneet höyrykattiloiden yleistymisen myötä myös 1800-luvun puolivälissä. Anodinen suojaus on kehitetty yleisistä korroosionestomenetelmistä viimeisenä 1950-luvulla.

Useimpien korroosionestomenetelmien toimintaa voidaan kuvata sähkökemiallisella korroositeorialla ja passivoitumisella. Korroosionestomenetelmät ja ratkaisut perustuvat sekapotentialiteorian mukaiseen korroosioreaktioiden nopeuden muuttamiseen ja suojaavien reaktiotuotekerrosten muodostamiseen. 1900-luvun alussa korroosioneston menetelmät ryhmiteltiin jo kolmeen vaihtoehtoon:

- Korroosio estetään muuttamalla metalli vähemmän syöpyväksi.
- Korroosio estetään estämällä metallin ja ympäristön välinen kontakti.
- Korroosio estetään muuttamalla ympäristö vähemmän syövyttäväksi.

T.P. Hoar esitteli 1976 yleisesti korroosionestomenetelmiä ja totesi, että usein korroosionesto on teknisesti varsin helposti toteutettavissa. Kaikissa ratkaisuissa tavoite oli hidastaa anodista liukenemisreaktiota. Useisiin tapauksiin soveltuvia korroosionestoratkaisuja olivat muun muassa [242]:

- Hapettimen poistaminen korroosiojärjestelmästä. Yksikään anodinen liukenemisprosessi ei voi tapahtua ilman katodista reaktiota.
- Katodisen reaktion inhibointi. Happamissa ympäristöissä metallin pinnalle adsorboituva kerros tai neutraaleissa ja emäksisissä ympäristöissä saostuvat yhdisteet pienentävät katodin pinta-alaa ja siten myös katodista virtaa.
- Anodisen reaktion inhibointi. Sopivilla yhdisteillä voidaan auttaa passiivikerroksen muodostumista anodialueille ja saada metallin pinta passivoitumaan periaatteessa samalla tavalla kuin varsinaisen passivoituvan metallin pinta.
- Sähkökemiallinen suojaus. Laskemalla anodisen alueen potentiaalia katodisella suojauksella liukenemisnopeus hidastuu. Nostamalla passiivoituvan metallin potentiaalia anodisella suojauksella se saadaan passivoitumaan. Laskemalla pistekorroosiosta kärsivän materiaalin potentiaalia katodisella suojauksella se saadaan passiivialueelle.
- Pinnoittaminen. Pinnoitteen ensisijainen tehtävä on erottaa materiaali syövyttävästä ympäristöstä. Pinnoitteilla kasvatetaan aikaa ennen kuin korroosio alkaa. Sopivalla koostumuksella myös hidastetaan korroosiota, kun pinnoite ei enää täysin estä ympäristön vaikutusta.

- Suunnittelu. Valittaessa materiaalia käyttökohteeseen olisi kiinnitettävä mekaanisten ominaisuuksien lisäksi huomiota korroosionkestävyyteen. Jos käytetään materiaaleja, jotka eivät kestä arvioidussa korroosioympäristössä, korroosionestoratkaisujen on oltava mukana koko suunnitteluvaiheen ajan. Rakenteen eri yksityiskohdat on suunniteltava niin, että ne pysyvät niin kuivina kuin mahdollista. Ilman kosteutta tai muuta liuosympäristöä ei ole korroosiotakaan.
- Ympäristön muuttaminen. Usein korroosioympäristössä on jokin haitallinen aine, joka edesauttaa korroosiota. Nämä aineet vaikuttavat usein suojaavien reaktiotuotekerrosten muodostumiseen.

5.1 Maalaus

Maalaus on vanhin ja eniten käytetty korroosionestomenetelmä. Maali koostuu sideaineesta, pigmenteistä, mahdollisesta liuottimesta sekä täyte- ja apuaineista. Maalien raaka-aineet voivat olla luonnosta löytyviä tai synteettisiä, ja samassa maalissa voi olla kummankin ryhmän materiaaleja. Sideaine muodostaa maalattavaan alustaan kiinnittyvän kalvon, jonka sisällä ovat pigmenttipartikkelit. Sideaineet ovat yleensä suurimolekyyllisiä polymeerejä tai lakkahartseja, joista muodostuu polymeerejä maalin kuivussa. Sideaine määrää suurimmaksi osaksi tartunnan, maalin sisäisen lujuuden ja kestävyuden. Sideaine vaikuttaa myös maalin kuivumistapaan. Synteettiset polymeerit ja hartsit ovat nykyään enemmän käytettyjä sideaineita kuin luonnon materiaalit. Pigmentit ovat aineita, jotka antavat maalille värin, peittokyvyn ja korroosionesto-ominaisuudet. Täyteaineilla vaikutetaan maalikalvon kestävyteen, kiiltoon ja siveltyvyyteen, ja ne myös tiivistävät maalia. Liuottimen tehtävä on liuottaa kiinteät hartsit ja polymeerit sekä alentaa sideaineen viskositeettia vaikuttaen siten maalin levitykseen.

Viitteitä maalauksesta tai pinnoittamisesta korroosionestomenetelmänä löytyy 1600-luvun lopulta, jolloin rautaa suojattiin mustaamalla eli upottamalla kuumennettu rautaesine öljyyn tai vahaan. 1650-luvulta alkaen on käytetty erilaisia korroosionestomaaleja. Ensimmäiset uuden ajan julkaisut korroosionestopinnoitteista löytyvät vuodelta 1822. Tällöin ehdotettiin teräsrakenteiden pinnoittamista vernissalla tai pihkalla, eli teknologian tasossa oli palattu 1800 vuotta takaisinpäin. Korroosionestotekniikka alkoi kuitenkin kehittyä varsin nopeasti. 1847 ymmärrettiin jo korroosionestomaalauksen perusteet, kuten pohjatöiden ja pinnan puhdistuksen tärkeys. 1860 USA:ssa käytettiin yleisesti kivihiilitervapohjaisia maaleja ja lakkoja laivojen rautaosien suojaamiseen ja 1885 suositeltiin lyijymönjän käyttöä raudan ja teräksen suojaamiseen. Eräs näkyvimmistä merkeistä korroosioneston onnistumisesta on Eiffel-torni. Torni rakennettiin vuoden

1889 Pariisin maailmannäyttelyyn, ja se koottiin 15000 teräsosasta noin 2,5 miljoonalla niitillä. Tornin osat olivat ohuita ja kevyitä, joten korroosiosuojaus oli tärkeää. Torni suojattiin alun perin käyttämällä pohjamaalina lyijymönjää ja pintamaalina pellavaöljyä, johon oli sekoitettu lyijyvalkoista [5]. Ensimmäisen maalauksen luvattiin kestävän vuoden, ja sen jälkeen torni on maalattu uudelleen seitsemän vuoden välein.

1900-luvun alussa tiedettiin jo hyvin, että maalattavan pinnan on oltava puhdas rasvasta, liasta ja valssihilseestä. Kuvassa 55 on esimerkki 1900-luvun alusta, kun maalaus on tehty poistamatta kunnolla valssihilsettä. Suositellut käytänteet olivat samoja kuin nykyään käsittäen esikäsittelyn, maalausolosuhteet, maalaustekniikan ja itse maalin. Ruoste oli poistettava ennen maalausta mekaanisesti tai peittaamalla. Hiekkapuhallus oli keksitty jo 1870-luvulla. Peittauksen riskiksi todettiin happojäämien poisto usein huokoisilta pinnoilta. Rasvat ja öljyt oli poistettava pinnalta adheesion varmistamiseksi. Maalauksen sai tehdä vain kuivalle pinnalle, jolla ei ollut kosteusfilmiä. Pinnan oli oltava sopivan karhea adheesion varmistamiseksi. Suuri merkitys laitettiin myös maalaustyön huolelliselle suoritukselle. Kerrospaksuuden oli oltava oikea, ja jokainen pinta oli maalattava. Maalauksen kustannuksiakin osattiin arvioida käyttämällä sideaineen ja pigmenttien määrää ja kokemusta siitä, millaisia pinta-aloja tietyllä maalimäärällä kyettiin peittämään. Raaka-aineiden korkeat laatuvaatimukset tiedettiin myös. [41,47,50]



FIG. 35.

Kuva 55. Esimerkkitapaus New Yorkista 1900-luvun alusta, kun maalaus on tehty huonosti poistetun valssihilseen päälle [47].

Maalien kehitystyö nykyisiin korroosionestomaaleihin alkoi teräsrakenteiden yleistyessä, ja se kesti toistasataa vuotta. Vielä 1858 todettiin siltojen suojaukseen liittyen, että parhaatkin Englannissa käytettävät maalit suojasivat rautaa upotusrasituksessa vain vuoden eivätkä ilmastossa paljoa kauempaa [47]. Maalien sideaineet olivat aluksi luonnosta saatuja aineita, kuten hapettumalla kovettuvat öljyt ja kivihiiliterva. Tärkein sideaine oli pellavaöljy ja toisena kiinanpuuöljy [58]. Parhaana sideaineena pidettiin pellavaöljyä. Pellavaöljyyn voitiin sekoittaa muitakin öljyjä, mutta silloin sideaineen ominaisuudet aina huononivat. Useimpien luonnon sideaineiden ongelma oli ominaisuuksien vaihtelu, jota ei saatu täysin hallituksi 1900-luvun alkupuolen valmistus- ja analyysimenetelmillä. Luonnon sideaineiden ongelma oli myös hidas kuivuminen, jota pyrittiin nopeuttamaan lisäämällä metalleja, kuten lyijyä, sekä muuttamalla niiden koostumusta kuumentamalla. Korroosionestomaalauksessa maalin hidasta kuivumista pidettiin toisaalta tärkeänä, koska nopea kuivuminen sai maalin halkeilemaan, ja siksi lisäaineita piti välttää. Sideaineiden ongelmia olivat myös huolto- ja uusintamaalauksen vaikeus [50].

Jos pellavaöljy ei sopinut kohteeseen tai se oli liian kallista, kivihiiliterva oli yleisin vaihtoehto sideaineeksi. Kivihiilitervaa käytettiin esimerkiksi maanalaisissa rakenteissa ja korkeissa lämpötiloissa [50]. Kivihiilitervaa on käytetty raudan korroosiosuojana jo antiikin ajoista, mutta nykyaikainen maalityyppi kehitettiin Saksassa 1890-luvun lopulla puhdistamalla terva ja käyttämällä liuottimia. Kivihiilitervasta ryhdyttiin myöhemmin valmistamaan synteettisiä hartseja maalien sideaineiksi.

Ensimmäinen synteettinen materiaali oli 1909 kehitetty bakeliitti eli kertamuoveihin luokiteltava fenoliformaldehydiharts. Fenoliformaldehydi oli myös ensimmäinen synteettinen sideaine, ja siitä valmistettiin maalia 1910 [5]. Synteettisiin hartseihin ja hapettumalla kovettuviin öljyihin perustuvat alkydimaalit tulivat käyttöön 1920-luvulla. Ominaisuuksiltaan hyvin erilaiset alkydimaalit olivat korroosionestomaalien tärkein maalityyppi 1940-luvulle saakka. Kloorikautsupohjaiset maalit alkoivat tulla käyttöön 1930-luvulla, mutta maalit olivat liian hauraita, kunnes niitä opittiin muokkaamaan pehmittimillä ja hartseilla. Vinyylihartsit tulivat käyttöön 1930-luvun lopulla, ja ensimmäinen toimiva korroosionestomaalausjärjestelmä käsitti kloorikautsupohjamaalin sekä vinyylipohjaiset väli- ja pintamaalit [196]. Nykyään tärkeintä korroosionestomaalien ryhmää, epoksimaaleja, alettiin kehittää 1950-luvulla, koska alkydimaaleja ei voitu maalata juuri kehitettyjen emäksisten sinkkipohjamaalien päälle [60]. Epoksit taas eivät kestäneet hyvin ilmastossa, vaan ne liituuntuivat, ja niiden pintamaaleiksi kehitettiin uretaanimaalit.

Pigmentteinä käytettiin sekä mineraaleja että erilaisia kemiallisia yhdisteitä. Mineraalit olivat pääasiassa raudan oksideja. Muita korroosionesto-
maaleissa käytettyjä pigmenttejä olivat lyijyn, sinkin ja raudan yhdisteet sekä grafiitti. Lyijy-yhdisteitä olivat lyijyoksidi Pb_3O_4 eli lyijymönjä tai *minium* sekä emäksinen lyijykarbonaatti $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$. Yhdisteistä käytettiin yleisesti nimityksiä punainen lyijy ja valkoinen lyijy. Sinkin yhdisteitä olivat sinkkivalkoinen ZnO, sinkkiharmaa, joka oli sinkkivalkoisen valmistuksen sivutuotteena saatu hyvin epäpuhdas sinkkioksidi, sinkkivälke ZnS, jota myös kutsuttiin sinkkiharmaaksi, sekä *lithophone*, Charltonin valkoinen, permanenttivalkoinen tai patenttisinkkivalkoinen, joka oli sinkkivälkkeen ja bariumsulfaatin seos. Luonnosta saatuja rautapigmenttejä olivat hematitiin ja alumiinioksidin seos *iron minium*, liuskemainen hematitti sekä sideriitti $FeCO_3$, jota myytiin kauppanimellä *montanite*. Liuskemaisesta rautakiilteestä valmistettuja pigmenttejä ja maaleja myytiin Saksassa ja Sveitsissä nimellä "Panzerschuppen" ja Englannissa "scale armour". Kemiallisesti valmistetuista punasävyisistä rautaoksidoista käytettiin nimityksiä englannin-, preussin- tai prahanpunainen, *Caput mortuum* ja *colcothar*. Grafiittia käytettiin liuskemaisena pigmenttinä. [50]

1800- ja 1900-lukujen vaihteessa lyijymönjää käytettiin yleisesti teräsrakenteiden pohjamaalina. Lyijymönjästä kyettiin valmistamaan maalia, jossa pigmentin suhde sideaineeseen oli suuri. Lyijymönjä neutraloi maalikalvoon muodostuvia happoja sekä sitoi kloridit ja sulfaatit yhdisteiksi [60]. Lyijyvalkoinen ei soveltunut raudan pohjamaaliksi, mutta sitä voitiin käyttää lyijymönjän päällä pintamaalina [50]. Vaihtoehtoinen pohjamaalin pigmentti oli rautaoksidi, jossa oli 70–90 % hematittiä [50]. Sinkkipigmenttejä sisältävillä maaleilla oli hyvä peittokyky, ja ne olivat kemiallisesti kestäviä. Sinkkiyhdisteitä pidettiin tehokkaina korroosionestopigmentteinä, koska niiden katsottiin muodostavan samoja yhdisteitä, joihin sinkin korroosionkestävyys perustui [50]. Sinkkipigmenttien haittapuoli verrattuna lyijypigmentteihin oli suurempi sideaineen tarve, mikä teki maaleista kalliimpia. Sinkkipölyäkin kokeiltiin jo 1800-luvun puolella kuumasinkityksen sijaan, mutta sillä ei saatu aikaan haluttua katodista suojausvaikutusta.

Raudan yhdisteillä pigmentoiduista maaleista mielipiteet vaihtelivat voimakkaammin kuin lyijy- tai sinkkimaaleista. Raudan yhdisteisiin saatettiin suhtautua epäillen siksi, että raudan ruostuessa muodostuu oksideja ja hydroksideja, jotka eivät suojaa. Miksi siis samanväriset punaruskeat rautaoksidipigmentit suojaisivat? Rautapigmenttien merkittävä ero oli partikkelien puhtaudessa ja muodossa. Hienoksi jauhetut pyöreät, epäpuhtaat pigmentit eivät toimineet pohjamaaleissa, kun taas 97 % rautaoksidia sisältävät pigmentit sekä liuskemaiset pigmenttipartikkelit saattoivat olla lyijymönjää tehokkaampia pohjamaaleissa. [50]

Cushman ja Gardner raportoivat 1910 lähes 50 erilaisen yhdisteen toivuuden teräksen korroosionestomaalin pigmenttinä. Pigmentit luokiteltiin inhiboiviksi, kiihdyttäviksi tai sellaisiksi, joista ei voitu sanoa, kumpaan ryhmään ne kuuluisivat. Inhiboivia pigmenttejä olivat esimerkiksi sinkki-kromaatti, sinkki-bariumkromaatti, sinkki-lyijykromaatti, sinkkioksidi, sinkkioksidipitoinen lyijyvalkoinen, preussinsininen $\text{Fe}_7(\text{CN})_{18} \cdot (14-16)\text{H}_2\text{O}$, kromivihreä Cr_2O_3 ja ultramariini $\text{Na}_{(8-10)}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_{(2-4)}$. Inhiboivien pigmenttien valmistusmenetelmä vaikutti puhtauteen ja rakenteeseen, eivätkä kaikki samalla nimikkeellä myytävät tuotteet olleet suojaavia. Korroosiota kiihdyttäviä pigmenttejä olivat erilaiset hiili- ja nokipohjaiset pölyt, grafiitti, bariumsulfaattit, raudan oksidit ja tietyt preussinsiniset. Väli ryhmään kuuluivat esimerkiksi lyijymönjä, lyijyvalkoinen, sinkkisulfidi, kalsiumkarbonaatti, kalsiumsulfaatti sekä lyijyoksidiin PbO , hematiittiin Fe_2O_3 ja sinooperiin HgS perustuneet aineet. Sekä luonnon mineraaleihin että synteettiin yhdisteisiin perustuvissa pigmenteissä oli paljon eroja ominaisuuksissa ja laatu vaihtelua, eikä siksi ollut varmaa, toimiko jokin maalin valmistuksessa käytetty pigmenttiero inhibiittinä vai ei. [58]

1920-luvulla korroosionestomaalien pigmenteistä todettiin, että emäksiset pigmentit riittävän suurina pitoisuuksina voivat estää rautametallien korroosion ilmastossa, esimerkiksi lyijymönjä, lyijykarbonaatti, sinkkioksidi ja sinkkijauhe. Kromiyhdisteet, kuten lyijy- ja sinkkikromaattit, olivat tehokkaita rautametallien korroosion estämisessä pieninäkin pitoisuuksina. Neutraalit yhdisteet kuten erilaiset rautaoksidit, bariumsulfaatti ja talkki estivät korroosiota lähinnä hidastamalla hapen ja veden kulkeutumista. Pohjamaaliksi suositeltiin kromaatteja sisältävää maalia, ja sen päälle pintamaaliksi tiivistä vettymistä kestävä maalia. 1920–1930-luvuilla maalin kestävyys ilmastollisessa korroosiossa oli tyypillisesti 4-5 vuotta, jonka jälkeen tarvittiin uusintamaalaus [44].

1930- ja 1940-luvulla korroosionestomaalien pigmentit olivat edelleen lyijymönjä, lyijykarbonaatti ja neutraloivana pigmenttinä sinkkioksidi. Pohjamaaleissa käytettiin lyijy- ja sinkkikromaattia, sinkki- ja rautaoksidia, sinkkipölyä ja lyijysulfaattia [40]. Korroosionestomaalauksen kannalta merkittävä keksintö oli 1941 Australiassa kehitetty lämmöllä kovettava sinkkisilikaattipohjamaali. Näiden maalien käyttäminen oli hankalaa, mutta vasta 1950-luvulla kehitettiin vesiohenteiset ja 1960-luvulla liuotinohenteiset sinkkipohjamaalit [60]. Pigmentteinä käytettiin pääosin lyijy-yhdisteitä sekä sinkki- ja strontiumkromaattia 1970-luvulle saakka. Terveys- ja ympäristösyistä näitä alettiin korvata 1980-luvulla mm. sinkkifosfaateilla, bariummetaboraatilla, kalsiumborosilikaatilla ja sinkkifosforimolybdaateilla. Kromaatteja käytetään edelleen vaativien kohteiden pohjamaaleissa, kuten lentokoneissa, autoissa ja ohutlevyjen pinnoituksessa [290].

1800- ja 1900-luvun vaihteessa laivanrakennuksessa ryhdyttiin käyttämään pohjamaaleja, joiden tehtävä oli suojata rauta- ja teräsosia rakennusaikana. Maali oli esimerkiksi pellavaöljy ilman pigmenttejä tai ohut kerros lyijymönjää [268]. Konepajapohjamaalien käyttö yleistyi toisen maailmansodan aikana, ja tälläkin kertaa juuri laivanrakennuksessa kun Yhdysvalloissa rakennettiin suuria sarjoja rahtilaivoja valmiiksi kootuista lohkoista [40]. Teräslevyjen polttoleikkaus ja hitsaus edellytti valssihilseen poistamista, mikä taas johti teräksen korroosioon, ja korroosion estämiseen käytettiin esimerkiksi ohutta kerrosta sinkkipohjamaalia. Nykyään suuri osa rakennus- ja asennustöistä tehdään sisätiloissa, joten valmistusaikaiselta väliaikaiselta suojaukselta ei useinkaan vaadita pitkää suojausaikaa.

Britton ja Evans totesivat vuonna 1933, että maalatun rakenteen kestävyys riippuu neljästä tekijästä, jotka ovat metalli, metallin pinnalla olevat kerrokset, maali ja korroosioympäristö [308]. Metallin ominaisuuksista tärkein oli sen pinnan laatu, kuten esimerkiksi erilaisista epäpuhtauksista muodostuvat korroosiokennot, huokoset sekä pinnan reaktiotuotekerrokset. Metallin puhtaus ei välttämättä parantanut sen korroosionkestävyyttä. Metallin pinnalle jääneet paksu ja irtoileva valssihilse, ruoste, kosteuskerros ja suolat johtivat usein maalattujen rakenteiden tuhoutumiseen. Metallin pinnalla olevat kerrokset olivat merkkejä huolimattomasti tehdystä maalaustyön valmistelusta ja esikäsittelystä. Maalin ominaisuuksiin vaikuttivat valmistusaineet, eli pigmentti, sideaine, ohennin ja kuivausaine. Ympäristörasitus, eli ilmasto, vesi tai maaperä, vaikutti siihen, millainen maali on sopivin. Britton ja Evans suosittelivat yhdistelmiä, joissa on inhiboitu pohjamaali ja mekaanisesti kestävä pintamaali. Kuivausaineita ei suositeltu kuivissa kohteissa tehtäviin maalaustöihin, mutta niitä suositeltiin, jos maalaustyön aikana oli odotettavissa sadetta.

Maalien kehitystyössä tärkeä ajatustavan muutos tapahtui 1940-luvulla, kun hyväksyttiin, että maalikalvolla ei voida saada aikaan täydellistä fyysistä estettä metallin ja korroosioympäristön välille. Maalikalvojen todettiin läpäisevän vettä ja happea paljon helpommin kuin mitä tiedettiin tarvittavan suojaamattoman teräksen merkittävään korroosioon [290]. Pinnoitteiden kehitys perustui korroosion estämiseen estämällä liuenneiden ionien ja hapen pääsy metallin pinnalle, käyttämällä uhrautuvia katodisia pigmenttejä tai käyttämällä anodisia pigmenttejä, jotka veden kanssa kykenivät passiivoimaan metallin. Pinnoitteen tartunta metalliin oli tärkeä kaikille suojausmekanismeille. Veden kulkeutumista maalikalvon lävitse ei odotettu estettävän kuin vasta yli 500 µm kuivakalvonpaksuudella [290].

Korroosionestomaalausta varten on nykyään olemassa muun muassa standardiperhe SFS-EN ISO 12944 ”Maalit ja lakat. Teräsrakenteiden korroosionesto suojamaaliyhdistelmillä”, joka kattaa maalaustyön vaiheet

ympäristörasituksen määrittelystä erittelyjen laatimiseen esikäsittelylle, maalausjärjestelmälle, työmenetelmille, testaukselle ja valvonnalle. SFS-EN ISO 12944-5 luettelemia korroosionestomaalien tyyppejä ovat ilma-kuivuvat alkydit ja epoksiesterit, fysikaalisesti kuivuvat vinyylidikloridipolymerit, kloorikautsu, akryylihartsit, bitumi sekä vesiohenteiset akryyli-, vinyyli- ja polyuretaanidispersiot, kemiallisesti kovettuvat epoksit, epoksiyhdistelmät, polyesterit, akrylaatit ja fluorihartsit sekä kosteuskovettuvat polyuretaanit ja etyylisilikaatit. Standardeissa maalausjärjestelmien suositukset on koottu käyttökohteen rasittavuuden ja halutun kestoajan mukaan.

Alusten pohjiin tarkoitetut kasvustonestomaalit olivat korroosionestomaalien rinnalla merkittävä kehityskohde. Puualuksissa käytettyä kupari-pinnoitusta ei voitu käyttää rauta-aluksissa galvaanisen korroosion takia. Korroosionestopigmentit eivät estäneet kasvustoa. Kasvuston estämiseen tarvittiin siis omat aineet, joiden piti vapautua maalista riittävällä nopeudella koko ajan. Rauta-alusten kasvustonestoon ehdotettiin ja patentoitiin muun muassa seuraavia ratkaisuja: Vuonna 1841 sinkkiä ja elohopeaa sekä kuparioksidia ja arseenisulfidia, 1852 alkaen erilaisia arseeniyhdisteitä, 1856 kreosoottia ja kuparioksidia, 1857 strykniniä ja 1860 ”McInnes”, jossa tehoaine oli kuparisulfaatti [39,50]. Vuonna 1865 Englannissa oli patentoitu yli 300 yhdistelmää kasvuston tarttumisen estoon tai tuhoamiseen. Suurin osa näistä oli tehottomia, ja osa toimi lähinnä hyvänä kasvualustana [39,52]. 1900-luvun alussa tiedettiin, että kasvustoa muodostuu voimakkaammin aluksen ollessa paikallaan kuin liikkeessä. Siksi tavoiteltiin maalia, joka kuluisi sopivasti aluksen liikkeessä ja vapauttaisi kasvustonestoaineita [50]. 1930- ja 1940-luvulla tehdyissä tutkimuksissa mm. USA:ssa, Neuvostoliitossa, Japanissa, Iso-Britanniassa, Saksassa ja Turkissa varmistui, että kasvustonestomaalin toimivuus riippuu siitä, että tehoaineita vapautuu jatkuvasti, joten sideaineen pitää olla riittävän pehmeää [39,40].

1900-luvun alussa erilaisia kasvustonestomaaleja oli periaatteessa kolme tyyppiä, joiden tehoaineina olivat kuparioksidi, elohopeayhdisteet tai kuparisaippua eli kuparin stearaatit tai oleaatit [41]. Kuparioksidimaalien ongelmia olivat, että niiden kasvustonestovaikutus oli melko huono eikä niistä saatu valmistettua kunnollista maalia. Kuparioksidimaalin etuna oli alhainen hinta, mikä saattoi johtua käytetyistä heikkolaatuisista raaka-aineistakin. Elohopeamaaleissa käytettiin oksideja tai klorideja sekä liukenemattomia pigmenttejä, kuten rautaoksideja puolet elohopeayhdisteiden määrästä. Elohopeamaaleissa käytettiin pehmeitä sideaineita, jolloin uutta tehoainetta tuli koko ajan esille. Elohopeamaalit olivat tehokkaita mutta kalliita, ja ne jouduttiin uusimaan vähintään kerran vuodessa. Kuparisaippuat taas eivät olleet maaleja, vaan pikemminkin vahoja, joita levitettiin pinnalle. Tämä oli jo Pliniuksen kuvaama tekniikka, jota käytettiin nyt

lähinnä pienissä aluksissa ja huviveneissä. Pinnoitteet olivat pehmeitä, joten niiden suojausvaikutus saattoi perustua myös kulumiseen. Yhdysvaltojen laivasto kehitti 1908 kasvustonestomaalin, joka perustui elohopeaoksidiin, sinkkioksidiin, sinkkipölyyn ja rautaoksidiin [39]. Maalin sideaine oli sellakka. Maalia käytettiin 1920-luvun puoliväliin, kunnes se korvattiin kivihiilitervaan perustuvalla kuparioksidi-elohopeaoksidimaalilla [39].

Toimiviksi tehoaineiksi supistuivat siis kuparin ja elohopean yhdisteet. Elohopeayhdisteet taas saattoivat olla yhtä haitallisia käyttäjilleen kuin kasvustolle, jota vastaan ne oli tarkoitettu. Orgaanisia kasvustonestoaineita alettiin tutkia toisen maailmansodan jälkeen. Maaleissa käytetyistä tehoaineista havaittiin, että niiden pitäisi kyetä liukenemaan maalista meriveteen ja vaikuttaa kasvustoon noin yhden miljoonasosan pitoisuudella [309]. Orgaanisten tinayhdisteiden kasvustonesto-ominaisuudet havaittiin 1950-luvun alussa. Tinayhdisteitä lisättiin ensin 1960-luvulla muihin maaleihin tehoaineeksi, ja 1974 tulivat ensimmäiset itsekiillottuvat maalit. Tinayhdisteistä tehokkain oli tributyylitina (TBT), mutta tinayhdisteet osoittautuivat ympäristön kannalta niin haitallisiksi, että 1980-luvulla niiden käyttöä alettiin rajoittaa ja käyttö kiellettiin 2008 alkaen. Nykyään kasvuston estämiseen käytetään paljon kupari- ja sinkkiyhdisteitä, eli osittain on palattu takaisin 1700-luvun ajatuksiin uusilla toteutustavoilla.

Tavanomaisten sideaineeseen perustuvien maalien lisäksi käytettiin vahvempiakin orgaanisia pinnoitteita. Esimerkiksi maahan upotettuja rautaisia vesi- ja kaasuputkia suojattiin upottamalla ne kuumina kuumaan tervaan tai asfalttiin [50]. Eräs varhaisimmista ja kestävimmistä pinnoitteista oli englantilaisen Robert Angus Smithin 1848 patentoima kivihiilitervaan perustuva pinnoite. Kivihiilitervasta tislattiin ensin pois höyrystyvät aineet, sen jälkeen massaa ohennettiin pellavaöljyllä, ja 150-asteeseen pinnoitemassaan upotettiin peitatut, pellavaöljyllä suojatut ja 150–250 °C kuumennetut putket ainakin tunnin ajaksi [47]. Menetelmä suojasi hyvin putken sisäpinnan, mutta ulkopuolen pinnoite ei välttämättä kestänyt asennusta kaivantoon. Menetelmä ei myöskään sopinut teräsputkille, koska lujempina ja ohuempina ne eivät varastoineet lämpöä niin paljon, että olisivat pysyneet riittävän kuumina koko upotuksen ajan [41]. Myöhemmin menetelmää kehitettiin niin, että kaston jälkeen pinnoitteiden annettiin valua hetken ja sen jälkeen kuivua uunissa. Pinnoitteita voitiin nyt käyttää esimerkiksi siltarakenteissa ja laivojen putkistoissa [41].

Putkilinjastoihin tarvittiin pinnoitteita, jotka suojaisivat terästä korroosiolta ja kestäisivät mekaanista rasitusta maaperässä. Ensimmäiset pinnoitteet olivat vahvistamattomia bitumi- ja kivihiilitervapinnoitteita, ja niitä käytettiin 1900-luvun alusta 1980-luvulle. Paksua bitumia, hiekkaa, kalkkikiveä ja kuituja sisältävää puhallettua massaa käytettiin pinnoitteena 1920-

luvulta alkaen, mutta melko harvoissa kohteissa, koska massalla pinnoittaminen oli työlästä. Putkien suojauksessa käytettiin 1920-luvulta alkaen erilaisia bitumipinnoitteita, ja pinnoitteita vahvistettiin käyttämällä kankaita, huopia ja asbestia [44]. Pinnoitteiden valmistus tehtiin kentällä putken laskemisen yhteydessä, eikä pinnoitteiden laatuun kiinnitetty juurikaan huomiota. Esikäsittelyjä ei tehty, ja laadunvalvonnaksi riitti, että jos putki oli pinnaltaan musta, se oli pinnoitettu [196]. Kentällä levitettävistä pinnoitteista siirryttiin pikkuhiljaa esipinnoitettuihin putkiin ja kiinteisiin pinnoitemateriaaleihin. Vuonna 1928 Saksassa ryhdyttiin kiertämään putken ympärille bitumipinnoitetta nauhana, 1950-luvulla Italiassa ja Yhdysvalloissa kokeiltiin PVC-nauhaa huonolla menestyksellä ja 1960-luvulta saakka on käytetty polyetyleenä liimattuna, kutistussukkana, jauheesta sulatettuna ja putken päälle kierrettynä nauhana [5]. Yhdysvalloissa esitettiin 1950-luvulla paljon kritiikkiä herättänyt väite, että pinnoitteen ei tarvitse olla täysin huokoseton, koska katodinen suojaus suojaa pinnoitteen vauriokohdat. 1960- ja 1970-lukujen vaihteessa oltiin jo sitä mieltä, että uuden maaperässä olevan rakenteen suojasta 99 % on pinnoitteesta ja 1 % katodisesta suojauksesta [196]. Tämän jälkeen yleistyivät pursotetut polyolefiinipinnoitteet, epoksijauhepinnoitteet ja niiden yhdistelmät.

5.2 Katodinen suojaus

Sähkökemiallisen teorian hyväksikäyttö korroosionestossa on alkanut viimeistään silloin, kun Sir Humphry Davy ehdotti uhrautuvien anodien käyttöä. Kuninkaallisella laivastolla oli ongelmia laivojen pohjissa käytettyjen kuparilevyjen korroosion takia. Kuparilevyjä käytettiin estämään nopeutta hidastavan kasvuston tarttuminen aluksen runkoon. Davy tutki kuinka estää kuparilevyjen korroosio, ja hän ehdotti levyjen suojaamista sinkillä ja raudalla [203,204]. Ensimmäinen uhrautuvilla anodeilla suojattu alus oli 28-tykkinen *Sammarang*, jonka kuparivuoraus oli kolme vuotta vanha. Alus suojattiin valurauta-anodeilla maaliskuussa 1824. Anodeja asennettiin kaksi keulaan ja kaksi perään niin, että niiden pinta-ala oli 1/80 kuparin alasta. *Sammarang* teki edestakaisen matkan Atlantin ylitse, ja palattuaan se telakoitiin pohjan tarkastusta varten. Lehtikirjoituksissa ja virallisissa raporteissa on ilmeisesti esitetty vastakkaisia mielipiteitä suojauksen toimivuudesta, mutta kupari oli pääosin syöpymätöntä, ja kasvustoa esiintyi vain paikoissa, joihin oli tarttunut raudan korroosiotuotteita [205].

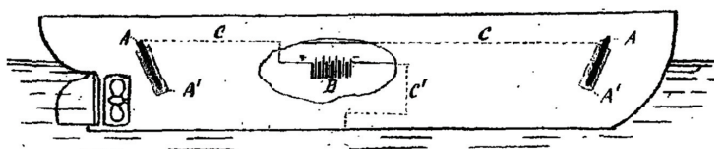
Sammarangin jälkeen Davy osallistui Darnleyn jaarlin huvijahdin *Elizabeth* ja Intianreitillä käytetyn kauppalaivan *Carnebrea Castle* suojaukseen. Kummassakaan aluksessa ei havaittu vuoden aikana kuparin korroosiota eikä kasvustoa. Muissa aluksissa tulokset olivat olleet vaihtelevia. Kuparin

suojauksen ja kasvuston estämisen onnistumiseen vaikuttivat Davyn mielestä ainakin kuparin puhtaus, aluksen koko, kuinka kauan ja missä alus oli paikallaan ja millaisilla nauloilla kuparilevyt kiinnitettiin runkoon [205]. Davy totesi, että sähkökemiallisissa systeemissä potentiaaliin vaikuttavat metallin puhtaus ja metallin pinnalla oleva reaktiotuotekerros. Kuparivuorausten korroosionopeus ei Davyn tutkimusten mukaan riippunut kuparin puhtaudesta [203]. Kun kuparia suojattiin merivedessä sinkillä tai raudalla, sopivan pieni anodimäärä esti kuparin korroosion ja kasvuston muodostumisen, mutta liian suuri määrä sai aikaan kalkki- ja magnesiumsaostumien muodostumisen, ja niille kasvustoa alkoi taas muodostua [204]. Saatujen kokemusten pohjalta Davy ehdotti höyrykattiloiden suojaamista sinkillä ja laivojen kuparilevyjen suojaamista sinkillä ja raudalla.

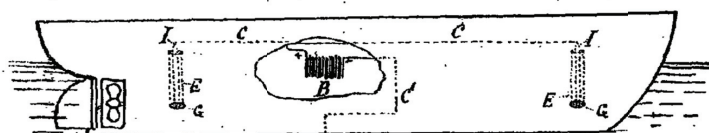
Uhrautuvilla sinkkianodeilla tehty laivojen suojaus ei aina toiminut, koska anodien pinnalle muodostui kova ja tiivis saostuma, joka esti sinkin liukenemisen. Koska sinkkianodit olivat käytössä epävarmoja, niiden tilalle kehitettiin 1940-luvulta alkaen magnesiumanodeja. Ensimmäiset puhtaasta magnesiumista tehdyt anodit syöpyivät nopeasti, eikä niistä saatu irti toivottua suojaustehoa. $MgAl_6Zn_3$ -anodiseokset toimivat riittävän hyvin, ja niiden etu sinkkiin verrattuna oli suurempi polarisointikyky, Haittana oli huono hyötysuhde [3]. Yhdysvaltojen laivaston koesarjoissa havaittiin 1950-luvulla, että sinkkianodien saostuma johtui rautaepäpuhtauksista. Raudan pitoisuus rajoitettiin 0,0015 %:iin ja sinkkiin seostettiin Al, Si tai Cd anodin aktivoimiseksi ja raekoon pienentämiseksi [5,63]. 1950-luvulla kehitettiin myös alumiinianodeja, joissa oli enimmillään 8 % sinkkiä tai 5 % magnesiumia sekä aktivoivana seosaineena elohopeaa, tinaa jne. Vasta 1960-luvulla kehitetyt $AlZnHg$ - ja $AlZnIn$ -seokset olivat sinkkiin verrattuna parempia [3]. Nykyään käytössä on sinkki-, alumiini- ja magnesiumanodeja. Anodimateriaalin valintaan vaikuttavat tarvittava polarisointikyky, joka riippuu ympäristön syövyttävyydestä ja johtokyvystä, ja tarvittava anodimateriaalin massa, joka voi rajoittaa sinkin käyttöä suurissa rakenteissa [5].

Thomas Alva Edison yritti jo vuonna 1890 toteuttaa laivan rungon suojausta ulkoisella virtalähteellä ja perässä vedettävillä hiilianodeilla, mutta materiaalit eivät vielä olleet riittävän kehittyneitä [3,5]. T.L. Tshaikovski haki 1903 patenttia kuvassa 56 esitetylle ratkaisulle laivan runkoon muodostuvan kasvuston estämiseksi, Br. Pat.3388 "A Process to Prevent the Rusting and Fouling of Ship's Bottoms Made of or Coated with Iron or with Steel". Järjestelmässä laivan runko saatiin tasavirtaa syöttävien anodien avulla katodiseksi, ja rungolla tapahtuva vedynkehitys ja emäksisyyden kasvu estivät kasvuston tarttumisen. Ratkaisu on sama kuin katodinen suojaus ulkoisella virtalähteellä. Virtaa esitettiin tarvittavan noin 0,06-0,25 A/m² ja jännitettä 4 V.

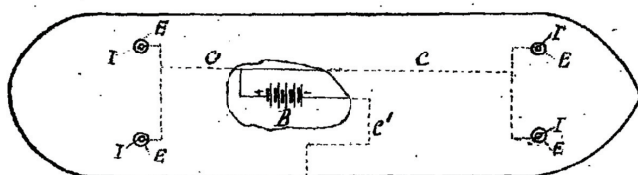
Fia I



Fia II



Fia III



Kuva 56. Tasavirtajärjestelmä rautaisen aluksen rungon suojaamiseksi kasvustolta ja korroosiolta, Br.Pat 3388 vuodelta 1903.

Vuonna 1905 E. Cumberland toteutti höyrykattilan sisäosien katodisen suojauksen asentamalla päätyihin liukenevat rauta-anodit ja kytkemällä kattilan rungon katodiksi, kuva 57 [5]. Edelleen käytössä oleva Guldagermenetelmä höyrykattiloiden ja lämmivesivaraajien suojaamiseksi alumiinianodeja liuottamalla perustuu Cumberlandin ratkaisuun. Cumberlandin menetelmää käytettiin aluksi messinkien sinkinkadon estämiseksi. Virtalähteenä käytettiin 10 V tasajännitettä syöttävää generaattoria ja varavirtalähteenä paristoja. Liukenevat rauta-anodit kestivät 1,5-2 vuotta. Cumberlandin menetelmä korvasi uhrautuvilla sinkkianodeilla tehtyjä suojauksia, koska huoltoa tarvittiin vähemmän eikä rauta-anodeista muodostunut samanlaista määrää sakkaa kuin sinkkianodeista. Menetelmää käytettiin myös laivojen vesitankkien suojauksessa [310]. Vaikka Cumberland saikin aikaan hyviä tuloksia, laitteistojen mitoituksessa ja ohjauksessa oli ilmeisesti ongelmia, koska suunnittelun lähtökohtana olevaa suojavirrantiheyttä ei osattu määrittää [311].

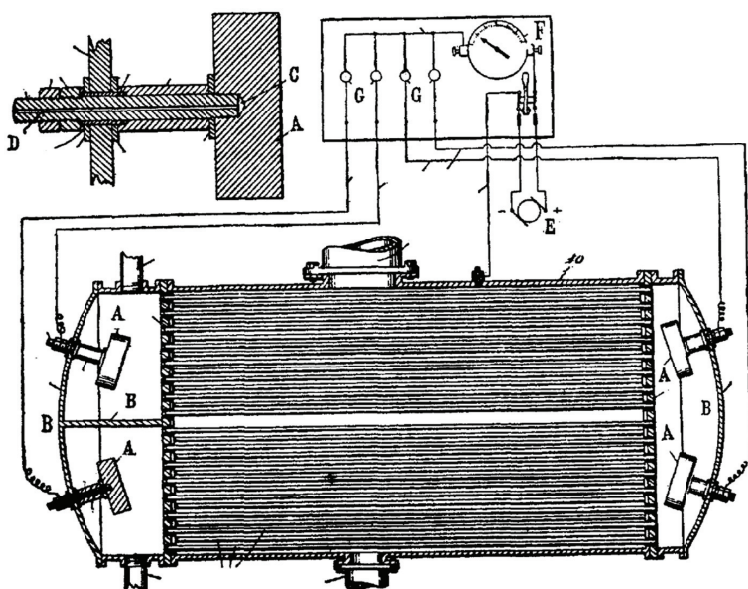


FIG. 11.

Kuva 57. Cumberlandin patentoima ratkaisu lämmönvaihtimien, lauhduttimien ja höyrykattiloiden katodiseen suojaukseen liukenevilla rauta-anodeilla [312].

Ensimmäinen ajatus katodisen suojauksen soveltamisesta maaperässä on ilmeisesti vuodelta 1865, ja valurautaisia putkia oli tarkoitus suojata sinkillä [5]. Maaperässä katodista suojausta sovellettiin ensimmäiseksi hajavirtakorroosion estämiseksi. Ongelmat ilmenivät ensin Yhdysvalloissa, mutta ratkaisut kehitettiin Euroopassa. Ensimmäinen ulkoisella virtalähteellä toteutettu kohde oli 300 metrin matkalla tehty vesi- ja kaasujohtojen suojaus Karlsruhessa 1906 [5]. Korroosio aiheutui tasavirralla toimivan raitiotien hajavirroista. Suojaukseen riitti virtalähde, joka syötti 10 V jännitteellä 12 A virran. Suojauksen toteuttaja H. Geppert sai menetelmälleen saksalaisen patentin DRP 211612 vuonna 1908. Patentissa sovelluksiksi mainitaan putkilinjat, metallivaippaiset sähkökaapelit ja osittain maassa olevat rakenteet, kuten lyhtytolpat. Suojaus voitiin tehdä myös vedessä. Anodimateriaaleina mainittiin hiili, nikkeli, platina ja kulta. Yhdysvalloissa esitettiin 1906, että rakennusten perustusten hajavirtakorroosiota voidaan estää käyttämällä uhrautuvia sinkkikappaleita kytkettynä perustuksiin [72]. Kaupungeissa hajavirtakorroosion estäminen yleistyi nopeasti. Toteutus ei aina onnistunut useiden hajavirtalähteiden, raiteiden ja risteävien linjojen takia.

Putkilinjoja alettiin suojata laajemmassa mittakaavassa 1920-luvulla Yhdysvalloissa ja Saksassa. Putkien suojaus tehtiin aluksi uhrautuvilla sinkkianodeilla. Ensimmäinen ulkoisella virtalähteellä toteutettu suojaus

oli kaasuputki New Orleansissa vuonna 1928. Suojaus toimi sekä maaperän aiheuttamaa korroosiota että hajavirtakorroosiota vastaan. Virtaa tarvittiin $10\text{--}20\text{ mA/m}^2$. Yhdysvalloissa maaperään asennetut siirtoputket olivat aluksi usein ilman pinnoitetta, mikä kasvatti virrantarvetta, eikä suojauksesta saatu kovinkaan tehokasta. Yhdysvalloissa putkilinjojen suojaus ulkoisella virtalähteellä alkoi yleistyä toisen maailmansodan aikana. Euroopassa putkilinjojen suojaus painottui hajavirtakorroosion estämiseen, ja sitä tehtiin yleisesti ainakin Saksassa, Ranskassa, Belgiassa ja Italiassa. Putkilinjastojen suojausta alettiin toteuttaa 1930-luvulla myös Neuvostoliitossa, ja toteutustapa oli ilmeisesti uhrautuvilla anodeilla. Maaperän aiheuttaman korroosion estämiseksi ulkoisella virtalähteellä tehtiin ensimmäisiä yrityksiä Ranskassa 1940-luvun lopulla. Menetelmä alkoi saada kannatusta 1950-luvulla Ranskassa ja Saksassa, ja 1970-luvulla sitä alettiin vaatia viranomaisten toimesta korkean paineen kaasulinjoihin ja öljyputkiin. [5]

1930-luvulla katodisen suojauksen taustalla ymmärrettiin olevan sekapotentialiteorian mukaisten paikallisparien aikaansaaman korroosion muuttuminen. Anodisten ja katodisten reaktioiden aikaansaama korroosiovirta ja suojaus on esitetty Mearsin ja Brownin teoreettisen käsittelyn mukaan kuvassa 58(a). Kuvassa 58(a) A on anodisen reaktion tasapainopotentiaali, C on katodisen reaktion tasapainopotentiaali ja D on korroosiopotentiaali. Polarisoimalla katodista reaktiota ulkopuolisella anodisella virralla pisteeseen B saadaan anodisen reaktion polarisaatio pienenemään ja korroosio hidastumaan. Kuvassa 58(b) on Hoarin tulkinta ja vastine. Suojaamattoman tilanteen korroosiopotentiaali ja virta ovat pisteessä P, suojatussa tilanteessa anodinen korroosiovirta on OQ ja korroosiovirran pieneneminen saadaan aikaan suojavirralla QR. Kuvassa 58(b) reaktioiden järjestys potentiaaliakselilla on toisin kuin yleensä, eli anodinen ylempänä. [313]

Katodiseen suojaukseen tarvitaan tietty minimivirta. Minimivirran havaitsivat Wesleyyn mukaan ensimmäisinä Harker ja McNamara 1911 tutkiesaan galvaanista korroosiota [266]. Minimivirta vastasi metallin korroosiovirtaa. Suojauksen toiminta perustui suojattavan metallin anodisen reaktion hidastumiseen eikä katodisen reaktion hidastumiseen tai liuenneen metallin saostumiseen takaisin. Katodisessa suojauksessa katodireaktion nopeus ei muutu, mutta osa tai kaikki anodisesta liukenemisreaktiosta siirretään tapahtumaan epäjalommalla uhrautuvalla anodilla. Mitä enemmän liukenemisreaktioita tapahtuu anodilla, sitä paremmin jalompi metalli on suojattu. Tällä ilmiöllä selitettiin myös alisuojaus, eli korroosion hidastuminen vaikka täyttä suojausta ei saavutettukaan [266,314]. 1950-luvulla maaperässä tehdyissä kokeissa havaittiin, että syötetyn virran kasvaessa potentiaali ja korroosionopeus laskivat, ja tietyn potentiaalın alapuolella muutosta korroosionopeudessa ei enää tapahtunut [315].

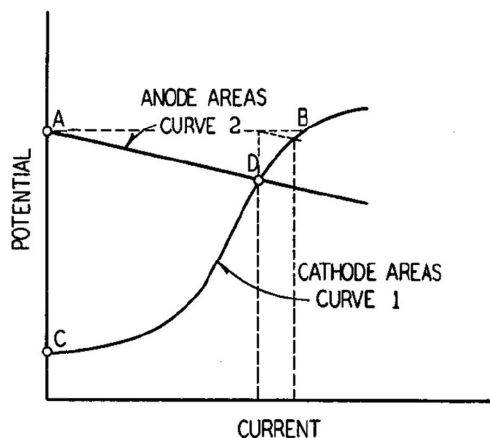
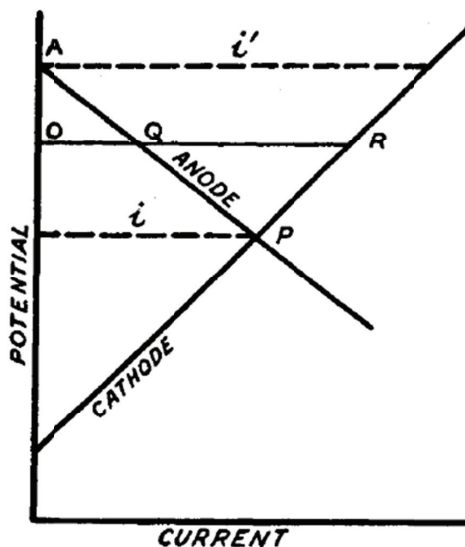


FIG. 1. Schematic diagram of anodic and cathodic polarization curves for metals in chloride solutions.

(a)



(b)

Kuva 58. Katodisen suojauksen sähkökemiallinen teoria perustuen sekapotentialiteorian mukaisiin paikallispareihin [313].

Katodisen suojauksen toimivuus arvioidaan mittaamalla suojatun rakenteen potentiaali. Robert J. Kuhn arvioi 1933, että maaperässä teräsrakenne on suojattu, kun sen potentiaali on $-0,85$ V Cu/CuSO₄-referenssielektrodin suhteen [5,315]. Maaperässä käytettiin myös suojatun teräsrakenteen potentiaalin vertaamista suojaamattomaan teräsnäytteeseen. Suojatun rakenteen potentiaalin piti olla ainakin $0,3$ V matalamman kuin vertailunäytteen

tai suojatun rakenteen potentiaalin piti laskea vähintään 0,3 V verrattuna alkuperäiseen korroosipotentiaaliin [40]. Vuonna 1957 ehdotettiin suoja-potentiaaliksi -0,95 V vs. Cu/CuSO₄ sulfaatteja pelkistäviä bakteereja sisältävässä maaperässä. 1970-luvulla suojauskriteeriksi ehdotettiin polarisoi-mattoman pinnan potentiaalin laskua 0,1 V:lla verrattuna alkuperäiseen korroosipotentiaaliin [315]. Tämä edellytti sitä, että pystyttäisiin mittaamaan polarisoidusta rakenteesta potentiaali ilman polarisaatiota. Sähkö-kemiallisten korroosionopeusmittausten käyttäminen suojavirrantiheyden arvioimiseen alkoi 1950-luvun alussa. 1980-luvulla esitettiin, että tarvitta-van suojavirran olisi oltava suurempi kuin katodisen reaktion virran. Stan-dardeihin suojapotentiaalien arvot ilmestyivät 1960-luvun lopussa ja 1970-luvun alussa. Standardeissa on esitetty eri ympäristöihin ja eri materiaaleil-le suojapotentiaalien arvoja, joiden on käytännössä todettu vastaavan sitä, että korrosio on hidastunut riittävästi. Standardeissa esitetään myös, kuinka suuri suojavirrantiheys tarvitaan, mutta ei välttämättä sitä, kuinka paljon korrosio hidastuu. Katodisen suojauksen haittana voi olla ylisuoja-us eli liian matala potentiaali. Tämä saattaa johtaa pinnoitteiden tuhoutu-miseen ja lujien materiaalien vetyhaurauteen. Standardeissa kuvataan myös potentiaalin rajoittamista erikoiskohteisiin.

Ulkoisella virtalähteellä toteutettiin ensimmäiseksi maaperäkohteiden suojauksia, ja näissä käytettiin aluksi anodeina kaikenlaista rautaromua. Romu oli halpaa eikä sen kulutus ollut liian suurta. Rakennetuilla alueilla anodeina käytettiin myös käytöstä poistettuja vesi- ja kaasuputkistoja. Tämä käytäntö saattoi aiheuttaa yllätyksiä, jos kyseinen putkisto olikin kytketty johonkin toiseen rakenteeseen hajavirtojen poistamiseksi. Rauta-romun jälkeen käyttöön otettiin piirauta- ja grafiittianodit. Näiden anodien kestoikä oli metalliromua pidempi, koska niiden pääasiallinen anodireaktio oli kaasunkehitys, joskin anodimateriaalin liukenemistakin tapahtui. Varsi-naisia liukenemattomia anodeja ovat 1950-luvulla käyttöön otetut magne-tiitti ja platinoitu titaani sekä 1960-luvulla kehitetyt DSA-anodit, jotka ovat platinaryhmän metallien oksideilla pinnoitettua titaania. Platina- tai oksi-dianodien perusaineena käytetään myös niobia ja tantaalia, jos anodien potentiaalit ovat enemmän kuin 8 V.

Katodisen suojauksen toimivuuteen vaikuttavat korroosionopeus, pin-noitteet, ympäristön johtokyky sekä anodien sijoittelu. Näiden tekijöiden kautta pyritään muuttamaan suojattavan rakenteen potentiaali riittävän matalaksi. Koska suojaus toteutetaan suhteellisen harvoilla paikallisilla anodeilla, rakenteen potentiaali- ja virranjakaumia on pyritty mallintamaan 1950-luvulta alkaen. Ensimmäisten mallinnustutkimusten perusteella saatiin jo tietoa siitä, että katodisen reaktion voimakkuus koko pinnalla ja ympäristön johtokyky ovat merkittävimmät tekijät, esimerkiksi [316,317].

1960-luvulla alettiin soveltaa elementtimenetelmiä (FEM) suojauksen suunnittelussa. FEM-mallit olivat kuitenkin raskaita laskettavia monimutkaisille rakenteille, kuten esimerkiksi öljynporauslautoille. 1970-luvun lopulla otettiin käyttöön reunaelementtimenetelmiä (BEM), joilla mallinnus saatiin tehtyä nopeammin ja tarkemmin. Toinen suunnittelussa käytetty lähestymistapa on Dimension and Conductivity Scaling (DACS), joka perustuu mittakaavan muutokseen. DACS-menetelmässä suojattavasta rakenteesta tehdään pienoismalli ja ympäristön johtokykyä pienennetään pienoismallin mittakaavan mukaan samassa suhteessa. DACS kehitettiin 1984 ulkoisella virtalähteellä toteutetun katodisen suojauksen suunnittelua ja arviointia varten [318,319].

Katodinen suojaus ei sovi kaikkiin käyttökohteisiin, koska se voi tuottaa elektrolyysireaktioissa reaktiotuotteita, joista on haittaa korroosion kannalta. Tavallisia katodisen suojauksen aikaansaamia muutoksia ovat vedynkehitys ja pH:n nousu, kun metallin pinnalla tapahtuu liuenneen hapen pelkistymistä. Vedynkehitys saattaa aiheuttaa esimerkiksi hydridien muodostumista, joka voi liuottaa mm. lyijyä, tai saada aikaan Ti, Ta, Nb ja Zr haurastumista sekä johtaa lujien terästen murtumiin. Hapen pelkistyminen ja pH:n nousu voivat aiheuttaa amfoteeristen metallien, kuten alumiinin, korroosiota, ruostumattomien terästen korroosiota sekä teräksen jännityskorroosiota korkeissa lämpötiloissa [5].

Passivoituvia metalleja ei aina voi suojata katodisella suojauksella, koska metallin pinnalla tapahtuva vedynkehitys estää potentiaalin laskemisen riittävän alas. Vuonna 1950 C. Edeleanu osoitti, että väkevässä rikkihapossa krominikkeliteräksestä valmistettu pumppu ja putkisto voitiin suojata anodisesti. Anodinen suojaus toimii sähkökemialliselta kannalta tarkasteltuna päinvastoin kuin katodinen suojaus. Katodisen suojauksen idea on anodisen reaktion hidastaminen, mutta anodisen suojauksen taas anodisen reaktion voimistaminen. Anodinen suojaus perustuu passivoituvan metallin passiivitilan ylläpitämiseen anodisen virran avulla. [320]

Anodisen suojauksen toteutus vaati laitteistokehitystä. Suojaukseen tarvittiin riittävän nopea ja tehokas potentiostaatti (luokkaa A/m^2 suojattavaa pinta-alaa), riittävän suuret katodit ja stabiilit referenssielektrodit. Tekniikka kehitettiin 1950-luvun puolivälistä 1960-luvun alkuun. Anodisen suojauksen tärkeimpiä sovelluksia ovat olleet rikkihapon valmistus 1950-luvulta alkaen, sellunkeitimet 1950-luvun lopusta alkaen yleistyen 1960-luvulla, lannoitteiden valmistuksen nitraattiliuokset 1960-luvulta alkaen ja erilaiset orgaanisia aineita käsittelevät prosessit 1960-luvulta alkaen. 1980-luvulta alkaen anodinen suojaus oli kehittynyt monipuoliseksi korroosionestomenetelmäksi. [320]

5.3 Materiaalit

Materiaalien erilaisesta korroosionkestävyydestä löytyy mainintoja jo Plinius vanhemmalta. Roomalaiset käyttivät runsaasti rautaesineitä, jotka ruostuivat. Jo tuolloin tuotiin esille yleisesti käytetty väite, että uudet metallit ovat huonompia kuin vanhemmat. Tämä perustui mm. siihen, että Aleksanteri Suuren rakennuttaman riippusillan rautaiset ketjut eivät alun perin syöpyneet, mutta niiden korjaukset kyllä. Myöhemmin korroosionkestävyyden selittäjäksi on yleensä todettu metallin pinnalle alkuvaiheessa muodostuneen tiiviin ja puhtaan reaktiotuotekerroksen antama suoja. Esimerkiksi Delhin Qutab Minarin takorautapylväs on kestänyt syöpymättä 400–500-luvulta saakka, koska se on ollut kuivassa puhtaassa maaseutuilmastossa. Pylvästä otetut näytteet ovat syöpyneet Englannissa samalla tavoin kuin muukin rauta [5]. Delhin pylvään koostumusta on tutkittu 1912 alkaen ja analyysistä riippuen koostumus on yli 99,6 % Fe, 0,03–0,90 % C, 0,004–0,056 % Si, 0,114–0,48 % P sekä enimmillään 0,008 % S. Delhin pylvään korroosionkestävyyden selitys on raudan korkea fosforipitoisuus sekä Delhin ilmaston toistuva kastuminen ja kuivuminen. Nämä ovat yhdessä saaneet aikaan tiiviin korroosiolta suojaavan kerroksen, jossa on kiteistä hydratoitunutta rautafosfaattia $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, amorfisia raudan hydratoituneita oksideja α -, γ -, δ - FeOOH ja magnetiittia Fe_3O_4 [321].

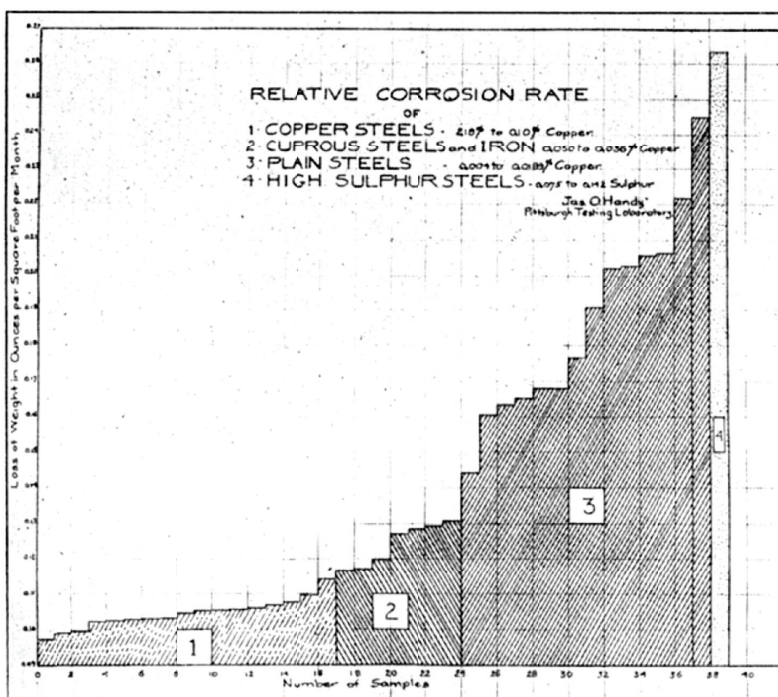
Newman totesi 1896, että valurauta oli korroosionkestävämpää kuin takorauta tai teräs [37]. Takorauta ja teräs taas olivat mekaanisilta ominaisuuksiltaan luotettavampia kuin valurauta. Rautametallien korroosionkestävyys perustui pinnoittamiseen. Ilmastorasituksessa valuraudan voitiin olettaa kestävän 200–300 vuotta, kun taas takoraudan ja teräksen kestoikä oli kymmeniä vuosia. Upotusrasituksessa valurauta saattoi kestää muutamankymmenen vuotta, mutta takorauta ja teräs vain muutaman vuoden. Takoraudan ja teräksen ongelma upotusrasituksessa oli se, että asennuksen jälkeen pinnoitteita ei aina päästy huoltamaan [37]. Takoraudan ja teräksen korroosionkestävyydestä Cushman ja Gardner totesivat kirjassaan 1910, että *”Wrought iron is not only a bad but an dangerous material if neglected; this is equally true for steel”* [58]. He painottivat, että rakenteet oli suunniteltava niin, että joka paikan pääsee tarkastamaan ja huoltamaan.

Teräs tiedettiin epähomogeeniseksi materiaaliksi. 1900-luvun alussa tiedettiin, että rikki esiintyy teräksessä mangaanisulfidina ja lisää korroosiota, nikkeli, kromi, vanadiini, wolframi ja pii paransivat korroosionkestävyyttä, teräksen jähmettyessä erkautuvat seosaineet voivat muodostaa teräksen kanssa galvaanisia pareja ja voimistaa korroosiota jne. [27,58]. Väittely eri menetelmillä valmistettujen terästen paremmuudesta alkoi melkein välittömästi, kun takoraudan rinnalle tulivat happamalla ja emäksisellä vuorauksella varustetut konvertterit ja lieskauunit. Kun teräksen

valmistus oli vielä uutta teknologiaa, takoraudasta valmistetut rakenteet olivat usein hieman kestävämpiä kuin teräkset. 1870–1880-luvuilla rakenetuista laivoista, joissa oli käytetty sekä takorautaa että terästä, löytyi esimerkkejä kummankin materiaalin eduksi [27]. Teräksestä voitiin valmistaa rakenteita pienemmillä ainesvahvuuksilla kuin raudasta, koska teräs oli lujempaa. Tätä pidettiin teräksen riskinä, koska ajateltiin, että raudan ja teräksen syöpyessä samalla nopeudella teräsrakenne pettäisi lyhyemmässä ajassa. 1900–1920-luvuilla tehdyissä laboratoriotesteissä ja rakenteiden tutkimuksissa ei havaittu eroja takoraudan ja teräksen painohäviössä tai pistekorroosiossa. Viimeistään 1920-luvulla päästiin yhteisymmärrykseen siitä, että valmistusmenetelmä ei itsessään johda parempaan tai huonompaan korroosionkestävyyteen, vaan metallin puhtaus, rakenne ja käyttöympäristö vaikuttavat siihen, kuinka metalli kestää korroosiota [44,270].

Korroosiota kestävien materiaalien kehittäminen on alkanut ilmeisesti 1840-luvulla Muntz-metallista CuZn_{40} , mutta varsinaisesti seosten kehittäminen alkoi 1900-luvun alussa. Ensimmäisiä seoksia olivat kupariseosteiset säänkestävät teräkset, Monel, ruostumattomat teräkset, koboltti- ja nikkeliseokset, As- ja Al-seostetut kuparit ja kupariseokset sekä toisen maailmansodan jälkeen nikkelipohjaiset superseokset, titaani ja muut erikoiseokset. Korroosiota kestävien materiaalien kehitys perustui passiivoitumiseen. Passivoituminen oli todettu jo 1800-luvun alkupuolella [227], mutta sitä ei osattu hyödyntää. Seostamisella voidaan pienentää passiivoitumiseen tarvittavaa virrantiheyttä ja potentiaalia, kuten kromiseostuksella ruostumattomissa teräksissä, tai kiihdyttää metallin pinnalla tapahtuvaa katodista reaktiota, kuten jalometalliseostus titaanissa. Seostamisella voidaan vaikuttaa myös suojaavan passiivikerroksen koostumukseen.

Ensimmäiset tutkimukset kuparin vaikutuksesta teräksen korroosionkestävyyteen ovat vuodelta 1900. Kupariseostus paransi korroosionkestävyyttä, kun teräs toistuvasti kastui ja kuivui, jolloin muodostui tiivis ja tiukasti kiinni pysyvä reaktiotuotekerros [44,213]. Kuparia tarvittiin 0,10–0,25 %, ja kupari pienensi myös haitallisen rikin vaikutusta [44]. Myöhemmin Yhdysvalloissa havaittiin, että joissakin 1800-luvulla valmistetuissa, ilmastorasituksessa kymmeniä vuosia syöpymättä kestäneissä teräksissä on ollut merkittävästi kuparia, ja tietyissä maan itäosien rautamalmeissa oli luonnostaan kuparia. Tällaisia kohteita olivat rautatievaunut ja piikkilanka-aidat. Vedessä tai maaperässä kuparista ei ollut hyötyä [44]. Kuvassa 59 on esitetty kupariseostuksen vaikutus teräksen ilmastolliseen korroosioon 6-11 kuukauden kokeissa kaupunki-ilmastossa [322]. Yli 3 % nikkeliseostuksella tai yli 2 % kromiseostuksella voitiin myös parantaa teräksen korroosionkestävyyttä. Nikkeliseostusta suositeltiin mahdolliseksi ratkaisuksi ilmastollista korroosiota vastaan sekä kohteisiin, joissa oli sulfideja [44].



Kuva 59. Kupariseostuksen vaikutus teräksen ilmastolliseen korroosioon. Vaaka-akselilla on näytteiden lukumäärä ja pystyakselilla korroosionopeus välillä 0,09-0,27 oz/ft² kuukaudessa. Ryhmä 1 0,10-2,10 % Cu, ryhmä 2 0,036-0,050 % Cu, ryhmä 3 0,004-0,0180 % Cu ja ryhmä 4 0,075-0,142 % S [322].

US Steel esitteli 1910-luvulla kupariseosteisia teräksiä, joiden kestävyys ilmastossa oli parempi kuin tavallisten terästen. Kupariseostuksen vaikutus saattoi olla monen mielestä yllättävä ilmiö, koska liuksissa oli havaittu monta kertaa, että kupari kiihdytti raudan korroosiota. US Steel ryhtyi 1933 valmistamaan säänkestäviä teräksiä, joissa seosaineina olivat Cu, Cr ja P, kauppanimellä Cor-Ten. Myöhemmin seosaineisiin lisättiin myös Ni estämään kuparin rikastumista pintaan ja parantamaan korroosionkestävyyttä kloridiympäristöissä. Cor-Ten B -seoksessa on vähemmän fosforia kuin Cor-Ten A:ssa, jotta paksujen levyjen hitsaaminen olisi mahdollista. Ensimmäiset sovellukset olivat rautatiekalusto, rekat ja maatalouskoneet. Cor-Ten-teräksillä maalaus kesti 1,5-4 kertaa kauemmin kuin tavallisilla teräksillä. Maalaamatonta Cor-Ten-terästä käytettiin ensimmäisen kerran rakennuksissa 1964. Yhdysvalloista säänkestävien terästen käyttö levisi pikkuhiljaa muualle. Japanissa ongelmia olivat meri-ilmaston suola ja rikkidioksidilaskeumat. Japanissa kehitettiin uusia versioita 1950-luvulla, ja seosaineina olivat muun muassa Cu-P, Cu-P-Ti ja Cu-P-Cr-Mo. [290]

Ensimmäinen korroosiota kestävä metalliseos oli Monel vuodelta 1906. International Nickel Companyn metallurgit sulattivat kupari-nikkelimalmia kehittäessään prosessia nikkelihopean valmistamiseen. Lopputuloksena oli seos, jossa oli 70 % nikkeliä ja 30 % kuparia eli samassa suhteessa kuin niitä oli malmissa. Menetelmälle myönnettiin patentti U.S. Pat. 811,239 30.1.1906, ja seos sai nimen Monel Incon pääjohtajan Ambrose Monellin mukaan. Seoksen korroosionkestävyys tosin huomattiin vasta, kun sitä alettiin valmistaa ja käyttää [82]. Myöhemmin Monel-seoksiin on seostettu rautaa, mangaania, alumiinia tai piitä ominaisuuksien parantamiseksi.

Runsaasti piitä sisältävät valuraudat (14–15 % Si, alle 1 % C) kuten ”Tantiron” vuodelta 1908 ja ”Duriron” vuodelta 1912 olivat hauraita, mutta kovia, ja kestäivät kuumissa väkevissä hapoissa. Myöhemmin kehitettiin 3–4 % Mo sisältävä ”Durichlor” suolahappoon. Korvaamalla osa molybdeenistä kromilla saatiin seos, joka kesti myös hapettavaa suolahappoa. Seosten rakenne on pääosin rautasilisidiä Fe_2Si rautamatriisissa. [44]

Ensimmäiset ruostumattomat teräkset kehitettiin 1910- ja 1920-luvuilla. Kun teräksessä on riittävästi kromia, se passivoituu hapettavassa ympäristössä. Jos kromia ei ole riittävästi, korroosionopeus kasvaa ympäristön hapettavuuden kasvaessa, kuva 60. Kromin minimimäärä on eri lähteissä eri vuosikymmenien aikana ollut 9–13 %. Nykyään standardin SFS-EN ISO 10020 ”Teräslajien määritelmät ja luokittelu” mukaan ruostumattomissa teräksissä on vähintään 10,5 % kromia.

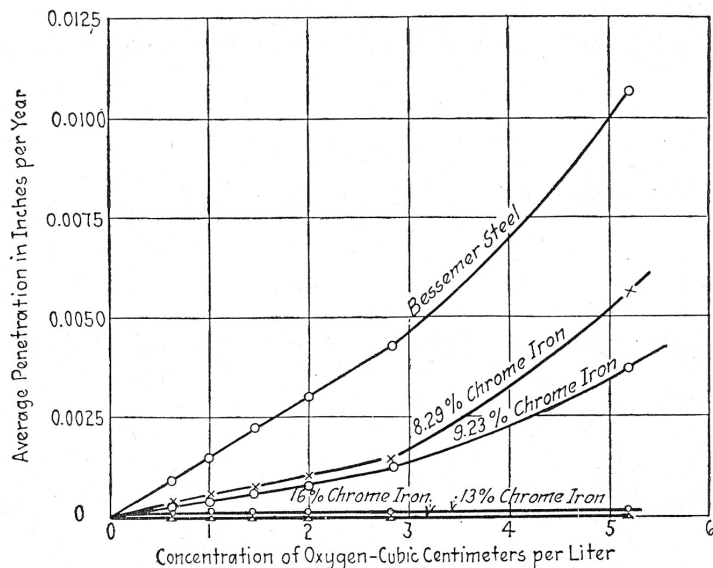


FIG. 21.—Effect of oxygen on the corrosion of iron of varying chromium contents immersed in tap water.

Kuva 60. Ympäristön happipitoisuuden ja teräksen kromipitoisuuden vaikutus teräksen korroosioon ja passivoitumiseen [44].

1920-luvulla ruostumattomien terästen korroosionkestävyys oli jo laajalti tiedossa. Alun perin Englannissa kehitettyjen martensiittisten terästen sovelluskohteina mainittiin käyttövesi, makeat ja suolaiset luonnonvedet, happamat ruoka-aineet, emäksiset vesiliuokset, sulfaatti-, nitraatti- ja asetaattiliuokset, typpihappo, ilmasto, tulistettu höyry, korkea lämpötila 825 °C saakka sekä öljyt, rasvat ja polttoaineet. Teräkset eivät kestäneet metallikloridiliuoksia, suolahappoa tai rikkihappoa [323].

Saksassa kehitettyjen terästen käyttökohteita esiteltiin 1914 Malmössä. Martensiittisen seoksen V1M käyttökohteiksi mainittiin aseiden piiput, turbiinien siivet, pumput ja venttiilit, männänvarret ja veitset. Austeniittisen V2A käyttökohteiksi mainittiin kemian teollisuuden prosessit, erityisesti salpietari ja ammoniakki vesihöyryn läsnä ollessa, lisäksi mainittiin pumput, keittiötarvikkeet, oluttynnyrit, kirurgian ja hammashoidon työkalut ja peilit [29]. Kruppin vuonna 1922 patentoiman austeniittisen seoksen V4A koostumus vastasi nykyisen ns. ”haponkestävän” teräksen 1.4401 koostumusta. Tavanomaista austeniittista terästä CrNi18-8 voimakkaammin seostetut lajit, joissa oli hiiltä alle prosentti kromin määrästä, alkoivat yleistyä 1929–1930. Molybdeenia voitiin seostaa näihin lajeihin 2–4 %. Vaikka molybdeeniseostus ei ollut vielä yleinen käytäntö, se paransi yleisen korroosion kestävyttä [79].

Ferriittiset teräkset kehitettiin Yhdysvalloissa, ja niiden käyttökohteiksi muodostuivat 1910-luvulla turbiinien siivet ja korkean lämpötilan sovellukset. Ferriittisistä teräksistä valmistettiin myös pultteja korkeisiin lämpötiloihin [79]. Ferriittisiä teräksiä käytettiin myös kemian teollisuudessa, esimerkiksi typpihapon ja ammoniakkin valmistuksessa 1920- ja 1930-luvuilla, mutta austeniittiset teräkset syrjäyttivät ne. Ferriittisten terästen käyttö alkoi yleistyä uudelleen 1960-luvun lopussa, kun terästen puhtaus parani [290].

Duplex-teräksiä, joiden mikrorakenteessa on yhtä paljon austeniittia ja ferriittia, ryhdyttiin valmistamaan Ruotsin Avestassa 1930-luvun alussa tarkoituksena välttää austeniittisten seosten raerajakorroosio. Ensimmäiset erkautuskarkaistavat teräkset kehitettiin 1940-luvulla Yhdysvalloissa. Näillä teräksillä tavoiteltiin suurempaa lujuutta ja yhtä hyvää korroosionkestävyyttä kuin CrNi18-8 -teräksillä. [29]

Kupariseosten kehitys alkoi 1830-luvulla Muntz-metallista CuZn40, mutta sillä pyrittiin pienentämään laivanrunkojen kuparivuorausten kustannuksia eikä estämään korroosiota. 1890-luvulla tulivat käyttöön laivasotomessinki CuZn36Sn1 ja amiraliteettimessinki CuZn29Sn1, joilla tavoiteltiin parempaa korroosionkestävyyttä merivesiputkistoissa. Messinkisten lauhdutinputkien sinkinkatoa alettiin tutkia 1910-luvun alussa, ja tutkimus kesti 1920-luvun lopulle. Messinkiputkien korroosio-ongelmien ratkaisuksi

kehitettiin As-, Sb- ja P-seostus sinkinkatoa vastaan ja alumiinimessinki (CuZn₂₂Al₂) eroosiota vastaan [287,324]. Ensimmäiset kupronikkelit kehitettiin 1920-luvulla merivesilauhduttimien putkiin, kun virtausnopeudet olivat niin suuria, että messinki ei kestänyt. Tärkeimmät seokset olivat aluksi CuNi₃₀ ja siitä tehty halvempi muunnos CuNi₂₀ [40]. 1930-luvun lopussa havaittiin, että seostamalla rautaa noin 1 % saatiin parannettua kovuutta ja eroosiokorroosionkestävyyttä sekä estettyä nikkelin valikoivaa liukenemista [2]. CuNiFe-seosten kehitystyö oli voimakasta toisen maailmansodan aikana, kun alusten merivesiputkistoihin ja lauhduttimiin tarvittiin kestäviä seoksia [73]. CuNi₁₀ kehitettiin 1950-luvulla nikkelin säästämiseksi. Tinapronsseissa oli tyypillisesti 8–10 % Sn, mutta tinaa saattoi olla jopa 35 %. Muita pronsseiksi kutsuttuja korroosiota kestäviä seoksia ovat esimerkiksi tykkimetallit (CuSnZn ja CuSnZnPb), 1900-luvun alussa kehitetyt, mutta vasta toisen maailmansodan jälkeen yleistyneet alumiinipronssit, 1925 patentoidut, happoihin tarkoitetut piipronssit (US Pat. 1,539,260) sekä lujat ja kavitaatiota kestävät nikkelialumiinipronssit ja niistä 1950-luvun alussa kehitetyt mangaanialumiinipronssit.

Nikkeliseosten kehitys jatkui Monel-seoksesta 1920-luvulla. Al-seostettu K Monel, jolla oli suurempi lujuus, patentoitiin 1926 (US Pat. 1,572,744). Helpommin työstettävä rikkiseostettu R Monel kehitettiin 1931, ja rauta- ja piiseostuksella saatiin lujemmat H ja S Monel -seokset [82]. Monel-seokset soveltuivat pelkistäviin halidiliuoksiin ja emäksiin. Seuraava seostyyppi oli Ni-Mo-Fe, ja ensimmäiset seokset Hastelloy B ja Hastelloy A kehitettiin 1921 ja 1929 [83]. Ni-Mo-seokset soveltuivat pelkistäviin olosuhteisiin. 1930-luvulla kehitettiin Ni-Si-Cu-seos Hastelloy D (1930), Ni-Cr-Mo-Fe-seos Hastelloy C (1931) ja Ni-Cr-Fe-seos Inconel 600 (1931) [83]. Ni-Si-seokset ja Ni-Cr-Fe-seokset soveltuivat hyvin hapettaviin olosuhteisiin, joissa ei ollut halideja, ja Mo-lisäyksellä ne kestivät myös jonkin verran halidien aiheuttamaa paikallista korroosiota [290]. Seuraavat seokset, Incoloy 800 (Fe-Ni-Cr), Hastelloy F (Ni-Cr-Fe-Mo-Nb), Incoloy 825 (Ni-Cr-Fe-Cu-Mo) ja Hastelloy G (Ni-Cr-Fe-Mo-Nb-Cu), kehitettiin toisen maailmansodan jälkeen. Korroosiota kestävästä nikkeliseoksesta Ni-Cr-Mo-seokset, kuten Hastelloy C, Hastelloy C-276 ja Inconel 625, on ollut tärkein ryhmä, jolla on ollut käyttöä kaikilla prosessiteollisuuden alueilla, meriteknikassa ja ympäristötekniikassa [290].

Titaaniseokset yleistyivät syövyttävissä prosesseissa 1960-luvulla. Titaani kestää korroosiota hapettavissa olosuhteissa. Pelkistävässä olosuhteissa ja heikosti hapettavissa olosuhteissa, kuten raoissa, titaani ei aina passivoidu. Ongelmaan keksittiin 1950- ja 1960-lukujen vaihteessa ratkaisuksi seostaa 0,1 % tai vähemmänkin platinaa tai palladiumia. Seosmetallin tehokkuus oli kääntäen verrannollinen vedynkehityksen ylipotentiaaliin [325]. Seostus

voimisti vedynkehitystä titaatin pinnalla niin paljon, että titaani passivoitui. Hapettavissa olosuhteissa jalometalliseostuksesta ei ollut haittaa, koska titaanilla ei tapahdu transpassiivlia liukenemista eikä oksidikerroksen hajoamista ennen kuin vasta useiden volttien potentiaaleissa.

Korroosionkestävien rakennemateriaalien tarve on Schweitzerin mukaan edennyt ajallisesti metallien valmistuksen happoja kestävästä materiaaleista samojen materiaalien soveltamiseen kemianteollisuudessa, sitten puunjalostusteollisuuden vaatimiin emäksisiä ja voimakkaasti hapettavia olosuhteita kestäviin materiaaleihin ja edelleen liikenteen polttoaineiden, elintarvikkeiden, panimoteollisuuden ja farmaseuttisten tuotteiden valmistukseen ja jakeluun, joissa ei sallittu tuotteen pilaantumista laitteiston korroosion takia [326]. Metallien soveltuvuudesta kemianteollisuuden käyttökohteisiin Speller antoi 1935 yleisiä suosituksia seuraavasti [44]:

- Seostamattomat teräkset ja raudat sopivat emäksisiin ja joihinkin neutraaleihin olosuhteisiin sekä joihinkin hyvin vahvoihin happoihin.
- Kuumasinkitty teräs sopi neutraaleihin olosuhteisiin, mutta ei vahvoihin happoihin tai emäksiin.
- Kromiseosteiset teräkset (11–26 % Cr) sopivat ilmastollisiin olosuhteisiin ja korkealämpötilasovelluksiin ja erityisesti typpihappoon.
- Krominikkeliteräkset, esimerkiksi ruostumaton CrNi18-8, kestivät hyvin ilmastollista korroosiota, ja ne sopivat ruoka-aineiden ja muiden tuotteiden käsittelyyn, joissa tuote ei saa likaantua korroosiotuotteista.
- Piiraudat (14–16 % Si) kestivät useimpia happoja paitsi halogeenihappoja ja savuavaa rikkihappoa, mutta eivät emäksiä, koska pii liukenee.
- Kupariseoksilla, kuten messingeillä, pronseilla ja tietyillä erikoiseoksilla, oli käyttöä lauhduttimissa ja lämmönvaihtimissa, mutta komplekseja muodostavat aineet, kuten ammoniakki, syövyttivät näitä seoksia.
- Kupari ja kupari-nikkeliseokset sopivat pelkistäviin happoihin ja jälkimmäiset myös emäksisiin olosuhteisiin.
- Koboltti-, kromi-, wolframi- ja molybdeeniseokset sopivat erikoiskohteisiin, korkeisiin lämpötiloihin ja kulutuskestävyyttä vaativiin kohteisiin.
- Alumiini soveltui kohteisiin, jotka eivät olleet erityisen syövyttäviä, mutta joissa pienikin metallimäärä olisi pilannut tuotteen.
- Lyijy soveltui useiden happojen käsittelyyn.

Spellerin kuvaamat suuntaviivat vastasivat hyvin nykytietämystäkin. Materiaalien valinnassa ympäristön syövyttävyyttä tarkasteltiin ominaisuuksien hapen-neutraali-emäksinen ja hapettava-pelkistävä avulla ottaen huomioon lämpötilan vaikutus reaktionopeuksiin sekä ympäristön muidenkin tekijöiden vaikutus suojaavien kerrosten muodostumiseen.

Korkeiden lämpötilojen materiaalit ovat osittain samoja kuin ankariin liuosolosuhteisiin soveltuvat materiaalit, mutta korkeissa lämpötiloissa

vaaditaan myös joitain erilaisia ominaisuuksia kuin liuksissa. Korkeissa lämpötiloissa lujuuden säilyttäminen eli virumisenkestävyys on tärkeää. Korkeissa lämpötiloissa muodostuvien suojaavien kerrosten muodostumismekanismit ja koostumukset ovat erilaisia kuin liuksissa. Korkeita lämpötiloja kestäviä seoksia kehitettiin ennen toista maailmansotaa lähinnä energiantuotantoon ja prosessiteollisuuteen. Näiden käyttökohteiden materiaalit olivat aluksi pääasiassa kromiseosteisia teräksiä, kuva 61. Kromipitoisuuden nosto hidasti hapettumista, ja mitä suurempi oli kromipitoisuus, sitä korkeammassa lämpötilassa seosta voitiin käyttää.

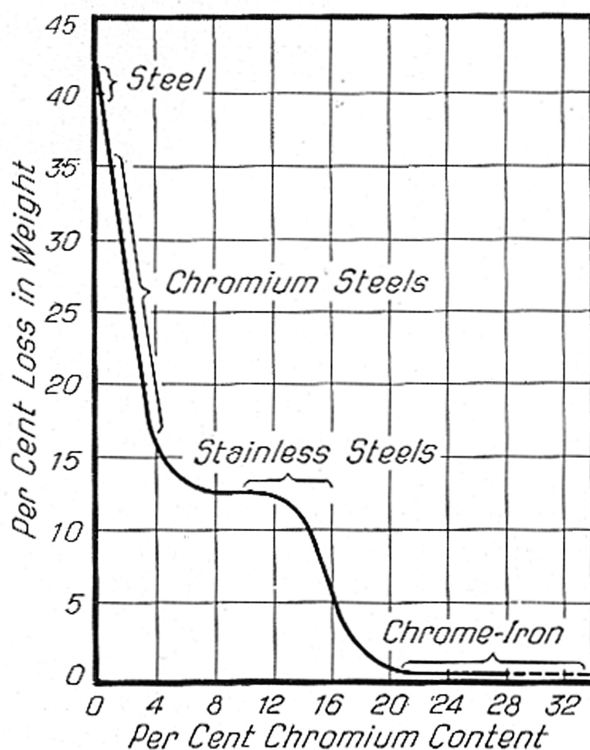


Fig. 141 — Loss of Weight in $\frac{1}{2}$ -In. Cubes by Oxidation at 1000° C. for 48 Hr.

Kuva 61. Kromipitoisuuden vaikutus teräksen hapettumiseen korkeissa lämpötiloissa [79].

Toisen maailmansodan aikana korkeita lämpötiloja kestäviä materiaaleja tarvittiin lentokonemoottoreiden ahtimiin sekä myöhemmin suihkuturbiineihin. Erilaisia seoksia, jotka kestivät hapettumista ja säilyttivät lujuutensa yli 650°C lämpötiloissa, ryhdyttiin kutsumaan "superseoksiksi" [327]. Nämä seokset olivat rauta-, nikkeli- tai kobolttipohjaisia, ja ne sisälsivät myös kromia. Ensimmäiset "superseokset" olivat 1941 kehitetty Nimonic 80 ja neljä vuotta myöhemmin kehitetty Nimonic 80A, jossa oli 18–21 % Cr ja

lujittavina seosaineina Al ja Ti [81]. Superseoksien käyttöalue laajeni suihkuturbiineista rakettimoottoreihin sekä kemian ja petrokemian prosesseihin. Kemianteollisuudessa superseoksia käytetään esimerkiksi syövyttävissä halidi- ja ammoniakkiatmosfääreissä. Matalissa lämpötiloissa superseoksia käytetään esimerkiksi hapoissa ja merivesisovelluksissa.

Korroosiota vastaan on käytetty muitakin materiaaleja kuin metalleja. Hiilestä tai grafiitista valmistettuja vuorausmateriaaleja on käytetty pelkistävissä olosuhteissa hapoille, emäksille, suolaliuksille ja orgaanisille kemikaaleille. Huokoinen grafiitti voitiin myös täyttää hartseilla, vahoilla tai metalleilla suolaliuksesta, ja näin valmistettuja putkia käytettiin lämmönvaihtimissa. Erilaisia keraamisia vuorausmateriaaleja voitiin käyttää lähes kaikille muille kemikaaleille paitsi fluorivetyhapolle ja väkeville emäksille. Lasi soveltui myös vuorausmateriaaliksi samoilla rajoituksilla kuin keraamiikka. Posliinista valmistettiin muun muassa erilaisia venttiilien osia. Emalointia käytettiin pinnoitteena. Puutakin käytettiin esimerkiksi jäähdytystorneissa ja astioissa. [40]

Erilaisia polymeerejä on käytetty korroosionestotekniikassa 1900-luvun alusta saakka, kun ensimmäisiä synteettisiä materiaaleja käytettiin maalien sideaineina. Polymeerejä käytettiin seuraavaksi korroosionkestävän muurauksen laasteissa. Uhligin käsikirjassa 1948 korroosionkestäviä polymeerimateriaaleja ovat muun muassa fenoliformaldehydi, fenoliformaldehydin ja asbestin komposiitti, ureaformaldehydi, akryyli, vinylideenikloridi, vinyylkloridiasetaatti, vinyylibutyraali, styreeni, selluloosanitraatti ja selluloosa-asetaatti. Polymeerejä käytettiin tuotteiden osina, pinnoitteina ja maaleissa. Polymeerit soveltuivat erilaisiin kohteisiin, pois lukien voimakkaasti hapettava olosuhteet. Luonnonkumia ja synteettistä kumia käytettiin pinnoitteina ja tiivisteinä. [40]

Uhligin käsikirjan kolmannessa painoksessa 2011 polymeerien, elastomeerien ja komposiittien käyttökohteita ovat erilaiset pinnoitteet astioihin, putkiin ja pumppuihin, letkut ja liitoscappaleet, astiat, putket, venttiilit ja tiivisteet. Ohuita pinnoitteita valmistetaan ruiskuttamalla epokseista, fenoleista, neopreenista ja fluorimuoveista. Paksuja pinnoitteita valmistetaan kumista, polyvinyylkloridista, polypropyleenista, polyetyleenistä, fluorimuoveista ja vinyyliesteristä. Pinnoitteita valmistetaan myös yhdistämällä kerroksittain eri materiaaleja. Letkuja lujitetaan tarvittaessa esimerkiksi metallivuorauksella. Astioita ja putkia valmistetaan lujitettuna komposiitteina. Putkistoja valmistetaan myös samoista polymeereistä, joita käytetään pinnoitteina, kuten polyvinyylkloridista, polypropyleenista ja polyetyleenistä. Tiivistemateriaaleina käytetään kumeja, fluorimuoveja ja perfluorielastomeereja. Polymeerit ovat usein ainoa kustannuksiltaan käyttökelpoinen ratkaisu korroosionkestävyytensä ansiosta. [290]

Materiaalinvalinnan suuntaviivat korroosion kannalta tiedettiin pääpiirteittäin 1930-luvulla. Uusien materiaalien kehitystä tehtiin 1920-luvulta alkaen varsin aktiivisesti. Materiaalien kehitys oli enemmän tai vähemmän kokeilemista 1940–1950-luvuille saakka, jolloin siitä tuli voimakkaammin tieteelliseen tutkimukseen perustuvaa. Uusia korroosionkestäviä materiaaleja kehitetään jatkuvasti. Täysin uusia metalliseoksia ei juuri esitellä, mutta vanhoja seoksia muokataan, ja varsinkin pintakäsittelytekniikassa materiaali- ja menetelmäkehitys on voimakasta. Materiaalitutkimuksen painopiste on 2000-luvulla siirtynyt pois perinteisistä metalliseoksista nanomateriaaleihin, keraameihin, komposiitteihin, hiilipohjaisiin materiaaleihin yms., mutta korroosionkestäviä metalliseoksia parannellaan koko ajan ominaisuuksien parantamiseksi ja kustannusten pienentämiseksi.

5.4 Metallipinnoitteet

Metallipinnoitteita alettiin käyttää korroosionestossa jo antiikin aikana. Ensimmäinen korroosionestopinnoite oli tina, jota käytettiin kuparimetalleista valmistettujen astioiden suojana. Keskiajalla alettiin suojata myös rautaesineitä. Tinan käyttö teräsohutlevyn korroosiosuojana alkoi ilmeisesti 1200-luvulla nykyisen Saksan alueella ja 1600–1700-luvuilla useimmat Euroopan valtiot pyrkivät tuottamaan itse tarvitsemansa tinatun pellin. 1700-luvun lopulla Englannista oli tullut niin vahva tuottaja, että muissa maissa tuotanto loppui lähes kokonaan. 1800-luvun alkupuolella Englannissa valmistettu kuumatinattu teräslevy oli noin 0,5 mm paksua, ja siinä oli 0,01 mm tinaa kummallakin puolella. Materiaalista valmistettiin paljon erilaisia käyttöesineitä ruokailuvälineistä ja astioista alkaen [12].

Tinattua teräslevyä alettiin käyttää säilykepurkeissa 1800-luvun alussa. Tina kesti useimpia ruoka-aineita, mutta syöpyi, jos sisältö oli liian hapan. Syövyttäviä ruokia olivat esimerkiksi maissi, herne ja pavut, jotka saattoivat valmistuksessa tuottaa rikkivetyä, sekä pinaatti, kurpitsa, sitrushedelmät, marjat ja omenat, jotka tuottivat orgaanisia happoja. Rikkivety johti sisäpuolen tummumiseen, kun taas orgaaniset hapot saattoivat johtaa läpisyöpymiseen [71]. Tinan antama suoja ei perustunut tiiviiseen pinnoitteeseen, kuten yleensä edellytetään perusainetta jalommilta pinnoitteilta. Vaikka tina onkin terästä jalompaa, useimmat ruoka-aineet muodostavat komplekseja kahdenarvoisen tinan kanssa, ja silloin tinasta tulee anodinen teräkseen nähden [40]. Jos tinakompleksit pääsevät kontaktiin hapen kanssa, tinan antama katodinen suoja menettää tehonsa [60]. Säilyketölkien korroosio ratkaistiin tiiviillä pinnoitteella ja lakkauksella.

Nykyään tärkein korroosionestossa käytetty metallipinnoite on sinkki. Sinkin kyky suojata rautaa on keksitty ilmeisesti jo 1742. Menetelmä saatiin

toimimaan, kun opittiin puhdistamaan teräksen pinta riittävän hyvin. Ensimmäiset kuumasinkityspatentit olivat S.T.M. Sorelin ranskalainen patentti 11,773 vuodelta 1836 tai 1837 ja H.W. Craufurdin englantilainen patentti 7355 vuodelta 1837 [2,62,328]. Kummassakin patentissa kuvattiin teräksen peittäminen hapolla, ammoniumkloridin käyttö juoksutteenä ja pinnoittaminen upottamalla rautaesine sulaan sinkkiin. Vuonna 1846 kehitettiin mekaaniset valssit sinkkipinnoitteen paksuuden säätämiseen, ja ne syrjäytyivät, kun 1950-luvulla kehitettiin ilmaveitset. Kuumasinkityn raudan ja teräksen valmistuksesta tuli Englannissa merkittävää teollisuutta 1840-luvulla, koska materiaalista voitiin valmistaa elementtejä nopeasti pystytettäviin rakennuksiin siirtomaissa. Kuumasinkittyä aaltopeltiä alettiin valmistaa samaan tarkoitukseen 1870-luvulla [62].

Sinkkipinnoituksesta teräksen suojaamiseksi oli muodostunut merkittävä ilmastollisen korroosioneston ratkaisu 1900-luvun alussa, vaikka suurten kappaleiden käsittelyyn tarvittavien suurten sinkkikylpyjen hallinta oli hankalaa [47]. Sinkkipinnoite voitiin valmistaa kuumaupotuksella, elektrolyttisesti saostamalla, termisellä ruiskutuksella tai kaasufaasista tiivistämällä (sherardisointi). Kuumasinkitystä pidettiin näistä pinnoitteista parhaana, koska sillä saatiin paksuin pinnoite [44]. Sinkkipinnoitteen kestoikä oli likimain sama eri menetelmillä valmistettuna, ja kestoikä tietyssä korroosioympäristössä riippui sinkkikerroksen paksuudesta tai massasta pinta-alaa kohden [63]. Kuumasinkitys suojaa hyvin, kunhan ympäristö ei ole liian emäksinen tai liian hapan. Kuumasinkittyä teräsputkea käytettiin talousvesijärjestelmissä, eikä putkista liukenevaa sinkkiä pidetty terveydelle haitallisena. Kuumasinkitty pinnoite sopi yhteen myös useiden orgaanisten kemikaalien ja neutraalien suolaliuosten kanssa.

Kuumasinkitystä pinnoitteesta on kehitetty edelleen Zn-Al ja Zn-Fe-seospinnoitteita. 55 p-% alumiinia, 43,5 p-% sinkkiä ja loput piitä sisältävä pinnoite kehitettiin Yhdysvalloissa 1960-luvun lopussa nimellä Galvalume. Pinnoitetta markkinoidaan myös nimillä Aluzink ja Zincalume. Alumiinilla seostettu Zn-5%Al-pinnoite tuli Euroopassa markkinoille 1985 kauppanimellä Galfan. Zn-Fe-seospinnoitteita ("galvannealed") valmistetaan hehkutamalla sinkittyä terästä uunissa sinkityksen jälkeen, jolloin pintaan muodostuu 7-12 % rautaa sisältäviä yhdisteitä. [63]

Alumiinia käytetään sinkin tavoin uhrautuvana pinnoitteena. Alumiinipinnoite voitiin valmistaa pienille kappaleille kaasufaasista samalla tavoin kuin sinkille tehtiin sherardisointi. Alumiinipinnoitusmenetelmästä käytettiin nimitystä "calorizing", ja siinä teräskappaleet pakattiin alumiinijauheen ja alumiinioksidin kanssa pyörivään uuniin, johon syötettiin pelkistävää kaasua. Alumiinipinnoitusta alettiin valmistaa 1910-luvulla sekä uunissa että termisesti ruiskuttamalla. Alumiinipinnoitteen käyttökohteet olivat

aluksi korkean lämpötilan hapettavat olosuhteet noin 900 °C saakka, esimerkiksi tulistinputkissa, lämpötila-antureissa, kierreliitoksissa ja öljynjalostuksen prosesseissa. Upotusrasituksessa alumiinipinnoite ei toiminut yhtä hyvin kuin sinkki. Tämän todettiin johtuvan valmistuksessa tapahtuvasta alumiinin hapettumisesta. Kun alumiinille kehitettiin samantapainen upotusmenetelmä kuin sinkille, alumiini suojasi hyvin ainakin ilmastorasituksessa. Tässä menetelmässä pinnoitettava esine ensin tinattiin ja upotettiin sitten sulaan alumiiniin ("hot-dip caloring"). Ero muihin alumiinipinnoitusmenetelmiin oli se, että kun pinnoitettua esinettä ei hehkutettu sen pinnalle ei tullut alumiinin hapettumakerrosta. Hapettumakerros suojasi kyllä alumiinipinnoitteen, mutta esti uhrautuvan vaikutuksen pinnoitteen vaurioiden kohdalla. [44]

Sähkösaostettuja pinnoitteita korroosionestotarkoituksiin on otettu käyttöön seuraavasti [86]: Nikkelipinnoite 1870-luvulla, sinkkipinnoitteet 1895–1905, kadmium 1900-luvun alussa, lyijy ja tina 1910-luvulla ja kiiltokromaus 1920-luvulla. Pinnoitteiden kehitystyön alkuvaiheessa rajoittava tekijä oli sähkövirran tuottaminen, joka korjautui generaattoreiden kehityksessä. Toinen kehitystyötä vaatinut alue oli kiiltävien pinnoitteiden valmistaminen, koska käsin tehtävä viimeistely oli työlästä ja kallista. Kiiltäviä ja tasaisia pinnoitteita saatiin valmistettua, kun kokeilujen kautta löydettiin erilaisia, pääosin orgaanisia lisäaineita. Kuvassa 62 on esitetty nikkelipinnoituksen työtilat 1800-luvun loppupuolelta. Kuvan etuosassa oikealla on generaattori, sen takana pinnoitusaltaat ja vasemmalla puhdistuksen ja viimeistelyn altaat.

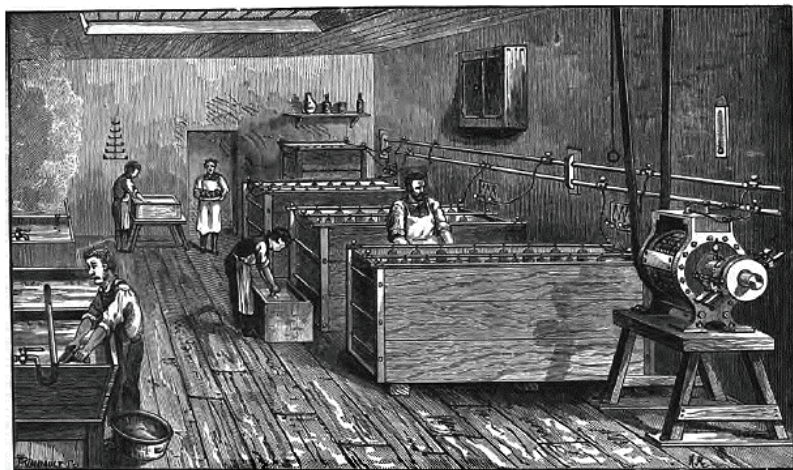


Fig 108.—Nickel-plating by Dynamo-electricity.

Kuva 62. Nikkelipinnoittamo 1800-luvun loppupuolelta [84].

Nikkelipinnoitteita alettiin valmistaa yleisesti Adamsin patentin 1869 jälkeen, ja Watts kehitti helpomman pinnoituskyllyn 1916. Kovalla ja kiiltävällä pinnoitteella oli käyttöä pienten esineiden ja instrumenttien korroosiosuojana. Kiiltävän ulkonäön antavana pinnoitetta käytettiin pienistä käyttöesineistä porraskaiteisiin. Moniin käyttöesineisiin ryhdyttiin jo pian nikkelipinnoitteen kehittämisen jälkeen käyttämään kuparivälipinnoitetta tartunnan ja tasaisen pinnan saamiseksi ennen suojaavaa nikkelipinnoitetta. Nikkelillä on taipumus tummua ilmastorasituksessa, ja tämän estämiseksi kehitettiin ohut kromisilaukset nikkelipinnoitteen päälle. Mitä enemmän pinnoitteessa on rikkiä, sitä kiiltävämpi ja epäjalompi se on. Nikkelipinnoitteiden jalousasteita käytetään hyväksi monikerrospinnoitteissa, joissa kiiltoonikkelivälikerros toimii uhrautuvana pinnoitteena ohjaten korroosion leviämään sivusuunnassa pinnoitejärjestelmän sisällä. Monikerrospinnoitteita kehitettiin muun muassa Yhdysvalloissa toisen maailmansodan jälkeen autojen kromattuihin osiin [326].

Sähkösaostettua sinkkiä käytettiin raudan ja teräksen uhrautuvana korroosionestopinnoitteena 1890-luvulta alkaen. Pinnoitteiden ongelmia olivat epätasaisuus sekä happamien kylpyjen jäämät, jotka johtivat varsinkin huokoisen valuraudan ja takoraudan korroosioon [47]. Kiiltävän pinnan tuottavat syanidisinkkikylvyt kehitettiin 1905, ja niiden ensimmäinen käyttökohde oli ilmeisesti Itävalta-Unkarin laivaston torpedot [86]. Syanidikylvyistä saostettujen pinnoitteiden käyttö yleistyi 1930-luvulla. Sinkkipinnoitteiden passivointi kromaattikylvyissä kehitettiin Yhdysvalloissa 1930-luvun lopulla, ja se yleistyi toisen maailmansodan aikana. Sähkösaostettua sinkkiä käytetään SFS-EN 12329 mukaan korroosiosuojana sisätilojen 5 µm paksuisesta ankaran ulkoilman 25 µm paksuiseen pinnoitteeseen saakka.

Kadmiumin saostus keksittiin 1849, ja sitä käytettiin pinnoitteena jo 1900-luvun alussa [86]. Kadmiumpinnoitteiden käyttö yleistyi vasta elektroniikkateollisuuden ja ilmailun yleistymisen myötä. Kadmium on sinkin tavoin uhrautuva pinnoite teräkselle, ja kadmiumia käytettiin enemmän merivesiolosuhteissa ja sinkkiä teollisuusolosuhteissa. Kadmium säilyttää kiiltävän ulkonäön paremmin kuin sinkki. Kadmiumin sovelluskohteita ovat erityisesti sähkölaitteet pienemmän pintavastuksen ansiosta ja mekaaniset liitokset pienemmän kitkakertoimen ansiosta [35]. Lentokoneissa kadmiumpinnoitteita käytetään lujien terästen suojana esimerkiksi laskutelineissä, koska kadmium ei aiheuta vetyhaurautta. Toisen maailmansodan aikana Yhdysvalloissa kadmiumista oli pulaa, ja moniin kohteisiin käytettiin kadmiumin sijasta sinkkipinnoitetta [329]. Koska sinkin korroosiotuotteet ottivat paljon suuremman tilavuuden kuin kadmiumin tuotteet, sinkkipinnoitteita oli suojattava, mikä johti kromatointikäsittelyjen kehittymiseen. Kadmium on karsinogeeni, ja sen käyttöä on voimakkaasti rajoitettu.

Sähkösaostettua tinapinnoitetta osattiin valmistaa jo 1840-luvulla, mutta pinnoite yleistyi vasta 1940-luvun jälkeen säilyketölkkien pinnoitteena [86]. Sähkösaostuksella voitiin pienentää tinapinnoitteen massaa neljäsosaan verrattuna kuumaupotukseen, mikä sodan aikana oli merkittävä säästö [329]. Kuparilangan tinapinnoitusta käytetään kumieristettyjen kaapelien valmistuksessa, jotta kupari ei hapettuisi kumin rikkiyhdisteiden takia ja tarttuisi kumiin kiinni. Tinapinnoitteen tärkeimmät käyttökohteet ovat pakkausmateriaaleissa, erityisesti elintarvikepakkauksissa, ja elektroniikan suojapinnoitteena ja juotosalustana. Lyijypinnoitteita on käytetty esimerkiksi valettujen rauta- ja teräsosien suojana rikkihapossa [35]. Lyijy- ja lyijytinapinnoitteet kestävät hyvin ilmastollista korroosiota. Lyijytinapinnoitteita on käytetty autojen polttoainetankeissa [326].

Kiiltokromaus saatiin kaupalliseen käyttöön 1924. Kromauksen käyttö korroosionestovälineiksi onnistui, kun kehitettiin mikrohalkeillut kromi lisäämällä kromihappokylpyyn hieman rikkihappoa, metallisulfaatteja tai fluorideja. Kiiltokromaus ei yksinään antanut riittävästi korroosiosuojaa halkeilunsa takia, mutta kiiltokromaus sopi hyvin antamaan paremman ulkonäön nikkelipinnoitetuille esineille. Kiiltokromaukselta kiertokromia paksumpi kovakromaus tuli yleiseen käyttöön 1930-luvun lopulla [86]. Kovakromauksella käytettiin sekä liukupintana että kuluneiden osien korjaukseen. Toisen maailmansodan aikana Yhdysvalloissa kromipinnoitteita kehitettiin esimerkiksi aseiden putkiin ja piippuihin nitrauksen ja stelliittipinnoitteen sijaan, tarjottimiin ja ruokailuvälineisiin kovaa kanttikäyttöä varten sekä erilaisina huokoisina pinnoitteina moottorin osiin öljyä varastoimaan [329].

Kuumaupotuksen ja sähkösaostuksen rinnalle kehittyi metallipinnoitteiden valmistaminen ruiskuttamalla 1900-luvun alussa. Terminen ruiskutus on yleisnimitys pinnoitusmenetelmille, joissa jauhemainen tai lankamainen pinnoitemateriaali sulatetaan, ja sula singotaan suurella nopeudella esikäsittelyyn pintaan, johon pinnoite jähmettyy. Pinnoitteet voivat olla metalleja, metalliseoksia, oksideja, karbideja, muoveja ja näiden seoksia. Terminen ruiskutuksen ensimmäisiä menetelmiä kehitti Sveitsissä Max Ulrich Schoop, ja hän jätti 1910 patenttihakemuksen menetelmästä metallijauheiden erilliseen sulattamiseen ja ruiskuttamiseen (esim. US Pat. 1,128,058, myönnetty 9.2.1915) ja 1911 hakemuksen menetelmästä metallijauheiden samanaikaiseen sulattamiseen ja ruiskuttamiseen (esim. US Pat. 1,128,059, myönnetty myös 9.2.1915). Vuonna 1914 Schoop jätti patenttihakemuksen jauheen sulattamisesta kahden hiilielektrodin välissä valokaareissa ja US Pat. 1,133,508 myönnettiin 30.3.1915. Samoihin aikoihin toinen sveitsiläinen Erika Morf jätti 1912 patenttihakemuksen samanaikaisesta lankana tai tankona olevan materiaalin sulattamisesta liekin tai valokaaren avulla ja

ruiskuttamisesta kaasuvirran avulla. Morfille myönnettiin patentti US Pat. 1,128,175 9.2.1915, eli samana päivänä kuin Schoop sai ensimmäiset patenttinsa. Morf sai patentissaan 1,128,175 kuvattuun menetelmään perustuvalla ruiskutuspistoolille patentin jo 16.6.1914 (US. Pat. 1,100,602), kuva 63. Schoopin ensimmäinen sulaa metallia käyttävä laite painoi yli tonnin eikä ollut siirrettävissä. Schoopin toinen jauhetta sulattava laite oli siirrettävissä, ja se painoi muutamia kymmeniä kiloja. Morfin ruiskutuspistooli oli enää parin kilon painoinen [330].

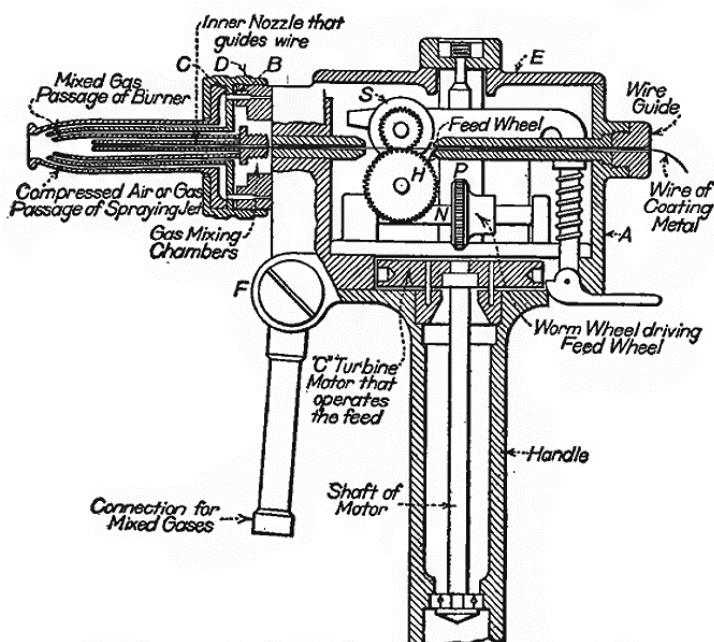


FIG. E—SECTION SHOWING DETAIL OF CONSTRUCTION OF PISTOL

Kuva 63. E. Morfin patentin mukainen lankaruiskutuspistooli [330].

Termiset ruiskutusmenetelmät ovat kehittyneet Schoopin liekkiruiskutusmenetelmän jälkeen pääosin 1900-luvun jälkimmäisellä puoliskolla. Saksalaiset R. Reinecke ja W. Burkhardt patentoivat menetelmän, jossa valokaarella ja kaasun ylipaineella saatiin aikaan plasma, joka kykeni sulattamaan metalleja ja keraameja (esimerkiksi US Pat. 2,157,498 vuodelta 1939). Yhdysvaltalaiset R.M. Poorman, H.B. Sargent ja H. Lamprey patentoivat detonaatiopinnoituslaitteen ja pinnoitusmenetelmän 1955 käyttäen patentissaan esimerkkinä wolframkarbidia teräksellä (US Pat. 2,714,563). G.H. Smith, R.C. Eschenbach ja J.F. Pelton patentoivat yli ilmakehän paineessa tapahtuvan polton avulla tapahtuvan suurnopeusliekkiruiskutuksen (HVOF) 1958 (US Pat. 2,861,900). R.M. Gage, O.H. Nestor ja D.M. Yenni patentoivat 1962 menetelmän jauheiden sulattamiseen ja pinnoittamiseen

valokaaren ja plasman avulla (US Pat. 3,016,667). Pinnoitusmenetelmiä kehitettiin varsinkin ilmailun tarpeisiin. Pinnoitteita käytetään nykyään useilla tekniikan alueilla korroosio-, kulutus- ja lämpösuojina.

Ensimmäisen maailmansodan jälkeen lujat alumiiniseokset alkoivat yleistyä, ja niille tarvittiin uusia korroosionestomenetelmiä. Duralumin-tyyppisten karkenevien alumiiniseosten korroosionkestävyyden parantamiseksi kehitettiin Yhdysvalloissa Aluminum Company of America (ALCOA) toimesta Alclad vuonna 1927. Alclad-materiaalissa oli lujan, huonosti korroosiota kestävä seoksen päälle valssattu ohuet kerrokset seostamatonta alumiinia [74]. Vastaavanlainen ratkaisu seostamattoman teräksen pinnoittamiseksi ohuella kerroksella ruostumatonta terästä kehitettiin vuonna 1930 kohteisiin, joissa korroosionkestävyyttä tarvittiin vain toisella puolella. Metallit liitettiin toisiinsa aluksi kuumavalssaamalla, ja räjäytyspinnoitus otettiin käyttöön 1959 [29]. Muita pinnoitemetalleja olivat esimerkiksi nikkeli ja Monel.

Metallisten pinnoitteiden käyttäytyminen raudan kanssa tunnettiin hyvin. Metallien jännitesarjan avulla voitiin osoittaa, että rautaa epäjalommat metallit suojasivat ja että jalommasta metallista tehtyjen pinnoitteiden vauriot johtivat raudan korroosion voimistumiseen [58]. Jalommasta metallista tehdyn pinnoitteen vaurioiden korroosiota kiihdyttävä vaikutus ei kuitenkaan ole automaattista, vaan paksu pinnoite, liuoksen huono johtokyky ja perusaineen korroosiotuotteiden saostuminen riittävän pieneen vaurioon voivat estää korroosion voimistumisen.

Nykyään tärkeimmät metalliset korroosionestopinnoitteet ovat sinkki, tina, alumiini, nikkeli ja kromi. Erikoistapauksissa käytetään myös kadmiumia, kuparia ja jalometalleja. Metallipinnoitteet valmistetaan pääasiassa kuumaupottamalla tai sähkösaostamalla. Varsinkin uhrautuvia korroosionestopinnoitteita, eli sinkkiä ja alumiinia, valmistetaan myös termisesti ruiskuttamalla ja erilaisilla diffuusiomenetelmillä. Alumiinista valmistetaan sekä ohuita 10–25 µm pinnoitteita erityiskohteisiin että 100–150 µm paksuja ruiskutettuja pinnoitteita teräksen suojaukseen varsinkin merivesiolosuhteissa. Sähkösaostettua kadmiumia käytetään lähinnä lentokoneolisuudessa teräksen suojana, koska kadmium ei aiheuta korroosiopareja alumiinin kanssa. Kromia käytetään pääasiassa kupari-nikkelipinnoitteiden kanssa päällimmäisenä kerroksena antamassa kulutuksenkestävyyttä ja estämässä nikkelin tummumista. Nikkeliä käytetään sekä korroosionestoon että kuluneiden osien korjaukseen. Sinkki on tärkein teräksen korroosionestopinnoite, ja se voidaan valmistaa sähkösaostamalla mittatarkoihin kohteisiin vain muutaman mikrometrin paksuisena, kuumaupotuksella 20–250 µm paksuna ja lisäksi termisellä ruiskutuksella. [328]

5.5 Muita pinnoitusmenetelmiä

Maalien ja metallien lisäksi korroosionestoon käytettiin muitakin pinnoitteita. Eräs varhaisimmista pinnoitteista oli sementointi, jota Ranskassa suositeltiin 1836 valurautaisten vesijohtojen pinnoittamiseen. Sementtipinnoitetuilla putkilla saatiin parhaimmillaan kymmenien vuosien käyttöikä. Pinnoitteita valmistettiin aluksi vetämällä putken läpi työkalu, joka jousien avulla tasoitti pinnoitteen, ja myöhemmin keskipakovalulla [44]. Sementointia käytettiin myös laivoissa sekä rakennusaikaisena suojana että pilssien ja tankkien suojana maalauksen päällä [47].

Erilaisia reaktiotuotepinnoitteita on käytetty metallien korroosiosuojana jo 150 vuotta. Esimerkiksi ”Bower-Barff”-menetelmä tai ”Barffing” oli menetelmä tuottaa raudan tai teräksen pinnalle suojaava magnetiittikerros. Menetelmän kehitti professori Frederick Barff Englannissa 1876. Herrat G. ja A. Bower kehittivät menetelmää edelleen ja saivat sille patentin [47]. Menetelmässä punahehkuikeksi kuumennettu rauta laitettiin vesihöyryä ja hiilidioksidia sisältävään atmosfääriin. Muodostuva magnetiittikerros ei sisältänyt muita oksideja. Oksidikerros ei kestänyt kovaa kulutusta tai taivuttelua, mutta se suojasi merivedessä, ilmastossa, erilaisissa kaasuissa sekä emäksisissä liuoksissa ja orgaanisissa hapoissa. G.D. Bengough ja O.F. Hudson patentoivat 1917 menetelmän (Br. Pat 128,297), jossa kuparia ensin hapetettiin ilmassa 200–400 °C:ssa oksidikerroksen muodostamiseksi, ja sen jälkeen metallin annettiin reagoida ilmassa tai liuoksessa sopivan yhdisteen aikaansaamiseksi. Menetelmä oli perusajatukseltaan sama, jota nykyään käytetään kuparin keinotekoiseen patinointiin.

Nykyään tärkeimmät reaktiotuotepinnoitteet ovat kromatointi, fosfatoiointi ja anodisointi. Kromaattipinnoitteet ovat ohuita, vain 0,01–3 µm paksuja, amorfisia konversiopinnoitteita, jotka muodostuvat metallin reagoidessa kromaatteja sisältävän kylvyn kanssa. Kromatointia käytetään tavallisimmin alumiinille, sinkille, magnesiumille, raudalle, kadmiumille ja tinalle. Epäorgaanisia kromaattipinnoitteita on kehitetty ja patentoitu vuodesta 1915 alumiinille, mutta ne yleistyivät vasta toisen maailmansodan jälkeen esimerkiksi kauppanimillä Alodine ja Iridite. Ensimmäiset kromaattipinnoitteet olivat 1920-luvulla kehitettyjä alumiinin emäksisiä kromaattikarbonaattikylpyjä. Kromaatti-fosfaattipinnoitteita kehitettiin ennen toista maailmansotaa ja sen aikana. Joitakin tämäntyyppisiä pinnoitteita käytetään edelleen sinkille. Kromi-kromaattipinnoitteet kehitettiin 1950-luvulla, ja näiden pinnoitteiden erityisominaisuus oli osittain liukeneva kuusiarvoinen kromi, jonka avulla pinnoite kykeni korjaamaan pienet vauriot. Nykyään kromaattipinnoitteita käytetään pääasiassa alumiinille ja sinkkipinnoitteille joko sellaisenaan korroosionkestävyyden parantamiseksi tai korroosionkestävyyden ja maalipinnoitteen adheesion parantamiseksi. [194]

Sinkkipinnoitteiden kromatointi kehitettiin parantamaan ilmastollisen korroosion kestävyttä rakenteeseen jäävissä raoissa sekä olosuhteissa, joissa pinnalle kertyy jatkuvasti roiskeita. Tällaisissa olosuhteissa sinkkipinnoitteeseen voi tulla paikallisia vaurioita, eikä se enää suojaa terästä. Toinen ongelma oli suuren tilavuuden ottavien korroosiotuotteiden muodostuminen, mikä saattoi johtaa liikkuvien osien jumiutumiseen [40]. Ensimmäinen laajasti käytetty sinkin kromatointikäsittely oli Yhdysvalloissa 1936 kehitetty ”Cronak”, jossa oli noin 180 g/l natriumdikromaattia sekä hieman rikkihappoa [86]. Vastaavanlaisia dikromaattiin tai kromihappoon ja epäorgaaniseen tai orgaaniseen happoon perustuvia kylpyjä on kehitetty useita. Kromatointikäsittely tuotti sinkkipinnalle kylvyn koostumuksesta ja kromaattikerroksen paksuudesta riippuvan värisävy. Alle 0,5 g/m² kerros oli kirkas tai heikon sinertävä, alle 1,0 g/m² kerros läpikuultava, 0,5-1,5 g/m² kellertävä, yli 1,5 g/m² oliivinvihreä ja 0,5-1,0 g/m² pinnoite lisäaineistetulle kylvyllä ja sinkkiseoksille on musta. Näistä värisävyistä ovat tulleet käyttöön termit sinipassivointi, keltapassivointi jne.

Fosfatointikäsittely tehdään tavallisesti teräkselle tai sinkille kestävästä maalausalustan saamiseksi. Fosfatoinnissa käytetään fosforihappoa sisältäviä kylpyjä tai tahnoja, jotka reagoivat metallin kanssa tuottaen pinnalle reagoimattoman rauta-, sinkki- tai mangaanifosfaattikerroksen. Ensimmäinen patentti teräksen fosforihappokäsittelystä korroosionkestävyyden parantamiseksi on Englannista vuodelta 1869. Fosforihappokäsittelyä ei juurikaan käytetty ennen W.A. Coslettin 1906 patentoimaa menetelmää (Br. Pat. 8667), missä fosforihappoon lisättiin rautaa reaktioiden hillitsemiseksi. Menetelmää alettiin kutsua termillä ”Coslettizing”. Coslett paranteli menetelmäänsä kehittämällä kromihappohuuhtelun ja lisäämällä kylpyyn sinkkifosfaattia. Englantilainen F.R.G. Richards taas lisäsi kylpyyn mangaanifosfaattia. Amerikkalaiset C. ja W. Parker hankkivat oikeudet Coslettin ja Richardsin amerikkalaisiin patenteihin ja kehittivät oman versionsa sinkki- ja mangaanifosfatoinnista 1917. Tämä menetelmä tuli tunnetuksi nimellä ”Parkerizing”. Menetelmiä kehitettiin 1930- ja 1940-luvuilla lisäämällä kylpyihin kuparia tai nikkeliä tai esikäsittelemällä kappaleet tiitaanikylvyssä prosessin nopeuttamiseksi. Saksalainen W. Machu selvitti 1940-luvulla menetelmän toiminnan. Fosfatointikerros muodostuu metallin syöpyessä sähkökemiallisella mekanismilla väkevässä, happamassa liuoksessa, kun metallipitoisuus pinnan lähellä kasvaa riittävästi. Fosfatointiprosessin ilmiöt ovat siis samanlaisia kuin muutkin metallin passivoitumisilmiöt. Nykyään fosfatointi on yleinen menetelmä teräksen ja sinkityn teräksen esikäsittelyssä ennen maalausta. Fosfatointi parantaa korroosionkestävyyttä muodostamalla passiivikerroksen ja parantamalla maalin tartuntaa. [194]

Anodisointi tarkoittaa alumiinin luonnollisen oksidikerroksen kasvattamista useita kertaluokkia paksummaksi anodisen liuottamisen avulla. Ensimmäiset yritykset anodisointiin on tehty 1857, ensimmäiset patentit ovat vuodelta 1898, ja toimivaksi anodisointi saatiin 1920-luvulla [86]. Ranskalainen de Saint-Martin patentoi 1911 menetelmän, jossa alumiinia anodisoitiin rikkihappoa ja rautasulfaattia sisältävässä kylvyssä. Englantilaiset Bengough ja Stuart patentoivat 1923 kromihappokylpyyn perustuvan menetelmän lentokoneissa käytettyjen duralumiiniosien anodisointiin. Patentit Br. Pat. 223,994 "Improved process of protecting surfaces of aluminium of aluminium alloys" ja Br. Pat. 223,995 "Producing an oxide film by the chromic acid process and dyeing it by immersion in dyestuff solution" kuvasivat 3 % kromihapossa tai kromaattiliuoksessa tehtävän anodisoinnin ja alumiinin värjäämisen kastomenetelmällä. Bengoughin ja Stuartin kromihapossa anodisoidut kappaleet oli tarkoitus vielä öljytä tai maalata. Vuonna 1927 C.H.R. Gower ja Stafford O'Brien & Partners Ltd. patentoivat rikkihappoanodisoinnin, Br. Pat. 290,901 "An improved process for providing a resistant coating upon the surfaces of aluminium or aluminium alloys". Tässä patentissa käytettiin noin 10 % rikkihappoa. Kylpyyn voitiin lisätä muita aineita erilaisten värisävyjen tuottamiseksi ja anodisoidut kappaleet voitiin vielä öljytä tai maalata tai anodisoitua pintaa voitiin käyttää sähkösaostettavan pinnoitteen pohjana (Br. Pat. 290,903). Oksaalihappoon perustuvat anodisointikylvyt kehitettiin Japanissa 1930-luvulla ja Euroopassa myöhemmin. Euroopassa kylvyistä käytettiin nimeä Eloxal (Elektrolytisch oxidiertes Aluminium) [74].

Epäorgaanisia pinnoitteita ovat myös erilaiset kemikaaleja kestävät muuraukset, laastit, emalointi, lasitus jne. Tiilimuurauksia käytetään kulutuksen, lämpörasituksen ja korroosion estämiseen. Muurausten toimivuus riippuu tiilien, laastin ja pinnoitteen alla olevan sulkukalvon ominaisuuksista. Tiilimateriaalit perustuvat muun muassa keramiikkaan, hiileen, borosilikaattilasiin ja alumiinioksidiin, ja ne voivat olla lasitettuja tai eivät. 1900-luvun alussa ainoat käytössä olleet laastit olivat silikaattipohjaisia, ja ne kestivät hyvin happamissa olosuhteissa, mutta eivät fluorideja. 1930-luvun alussa kehitettiin happoja kestäviä rikkipohjaiset laastit, jotka valmistettiin sulattamalla rikkiä ja sekoittamalla siihen täyteaineita, kuten hiiltä ja hiekkaa. Polymeerien kehittyessä laasteissa ryhdyttiin käyttämään sideaineina hartseja ja laastien täytemateriaaleina hiiltä, kvartsia tai niiden sekoitusta. Fenolihartseihin perustuvat laastit tulivat käyttöön 1930-luvulla, ja ne kestivät happojen lisäksi myös orgaanisia aineita. Ensimmäiset epoksipohjaiset laastit kehitettiin 1940- ja 1950-luvuilla. Polyesteripohjaiset laastit kehitettiin 1950-luvulla puunjalostusteollisuuden hapettaviin olosuhteisiin, ja niiden tilalle tulivat vinyyliesterilaastit 1960-luvulla.

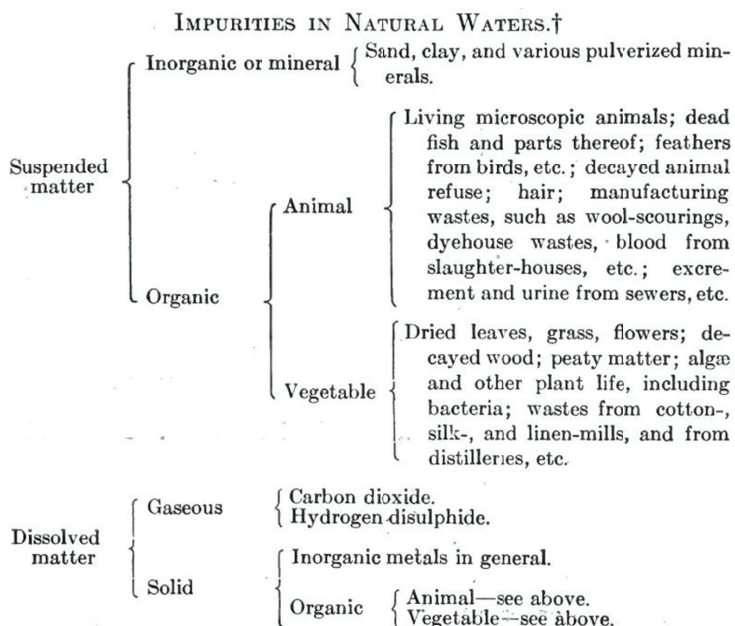
Furaanipohjaiset laastit tulivat käyttöön 1960-luvulla, ja ne kestivät pelkistäviä happoja, emäksiä, liuenneita suoloja, öljyjä ja liuottimia. Sulkukalvoina käytettiin polymeerejä, lasia, metalleja ja komposiitteja. [326]

Emalointi ja lasitus ovat vanhimpia epäorgaanisia pinnoitteita, mutta niitä käytettiin pääasiassa koristetarkoituksiin. Lasin käyttö pinnoitteena on alkanut 1800-luvun alussa, kun panimoteollisuudessa tarvittiin pinnoitteita teräsastioille, jotta tuotteen laatu ei vaihtelisi [326]. Lasipinnoitteiden kehitys jatkui vasta toisen maailmansodan aikana, kun erilaisten kriittisten kemikaalien valmistuksessa tarvittiin korroosiota kestäviä ja helposti puhdistettavia pinnoitteita. Emaloinnin käyttö alkoi yleistyä 1900-luvun alussa valuraudan ja teräksen pinnoitteena [326]. Emalia käytettiin 1900-luvun alusta kylpyhuonekalusteisiin ja 1920-luvulta alkaen erilaisiin kodinkoneisiin [67], kuumavesivaraajiin [5] sekä 1920-luvulta alkaen myös kemianteollisuuden astioiden, reaktoreiden ja putkien pinnoitteena [44]. Emaleista valmistettiin ensimmäiset lämpösuojapinnoitteet suihkumoottoreihin 1950-luvulla [259,290]. Lasi- ja emalipinnoitettavien kappaleiden pitää kestää polton satojen asteiden lämpötila, ja pinnoitemateriaaleja on kehitetty juuri matalampia valmistuslämpötiloja varten.

Polymeeri- ja elastomeeripinnoitteita käytetään pääasiassa raudan, teräksen ja betonin suojana. Viitteessä [326] käytetään termejä "coating" ilmastolliseen korroosioon tarkoitettusta ja "lining" upotusrasitukseen tarkoitettusta suojauksesta ja viitteessä [290] termejä "thin lining" alle 625 µm ja "thick lining" yli 625 µm paksusta pinnoitteesta. Standardi SFS-EN ISO 12944-1 "Maalit ja lakat. Teräsrakenteiden korroosionesto suojamaaliyhdistelmillä. Osa 1: yleistä" käyttää termiä vuoraus (lining) suojapinnoitteesta varastosäiliöiden sisäpuolisella pinnalla. Tärkeimmät kesto- muovipinnoitteet ovat polyeteeni, polyvinyylikloridi, polytetrafluorieteeni, polypropeeni ja polyvinylideenifluoridi [290]. Pinnoitemateriaali voi olla levyä, kalvoa, teippiä, holkki sekä telattu tai ruiskutettu pinnoite. Kertamuovit ovat yleensä levitettäviä kaksikomponenttimuoveja, ja niitä käytetään sekä paksuina pinnoitteina että maalien sideaineina. Kertamuovipinnoitteita valmistetaan muun muassa polyestereistä, polyuretaanista, vinyylimestereistä ja epokseista [290]. Useimmat polymeerit on kehitetty 1930–1960-luvuilla, ja niitä käytetään sekä upotusrasituksessa että maaperässä. Elastomeereja, kuten synteettisiä kumeja ja luonnonkumia, käytetään paksuina pinnoitteina. Elastomeerien käyttö alkoi yleistyä 1920-luvulla, kun oli keksitty liimoja, joilla ne saatiin kiinnitettyä. Lujitemuovien valmistustekniikka kehittyi 1930-luvun lopulla ja toisen maailmansodan aikana. Korroosionestotarkoituksiin lujitemuovit tulivat käyttöön 1950-luvulla. Ensimmäiset käyttökohteet olivat puunjalostusteollisuudessa.

5.6 Ympäristön muuttaminen

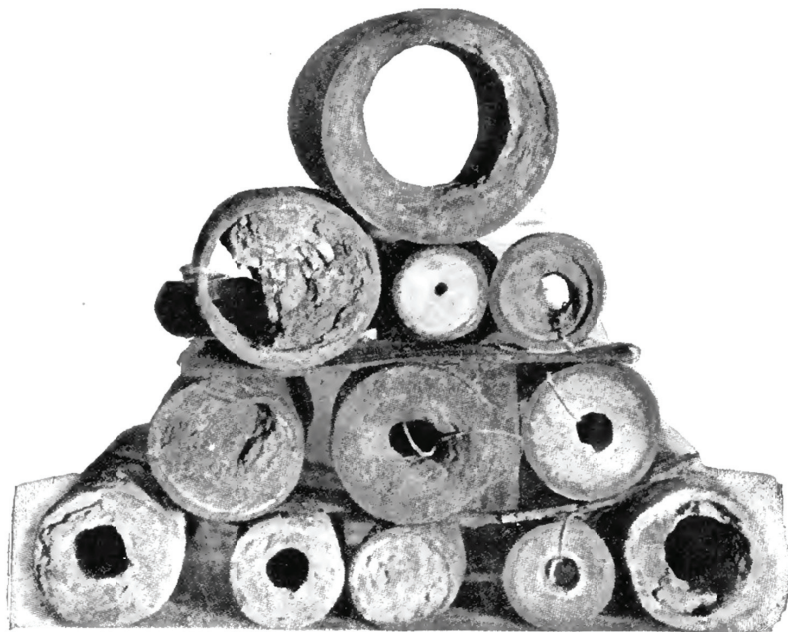
Ilmeisesti ensimmäinen teknillinen ratkaisu, jossa ympäristön muuttamista käytettiin yleisesti korroosionestoon, oli höyrykattila. Höyrykattiloiden korroosiota pidettiin jopa merkittävimpänä käyttöikää rajoittavana tekijänä, vaikka väärällä suunnittelulla ja huolimattomalla rakentamisella oli 1910-luvulle saakka suurempi osuus [70]. Höyrykattiloiden käyttäjät tiesivät 1900-luvun alkupuolella hyvin sen, että kattilaan saa laittaa vain puhdasta vettä ja että kattilan pitää tuottaa vain puhdasta höyryä. Erilaisia luonnonvesissä olevia epäpuhtauksia on lueteltu kuvassa 64 [70]. Luonnonvesiä, ei edes sadevettä, suositeltu käytettäväksi sellaisenaan höyrykattiloissa. Toisaalta tislattu vesikään ei ollut hyvä vaihtoehto, koska sen ominaisuudet muuttuivat liian helposti [70]. Kuvan 64 perusteella voisi olettaa, että 1900-luvun alussa raakaveden laatu oli suuri ongelma, eikä nykykäsituksen mukaisia tärkeimpiä seikkoja, liuenneita epäorgaanisia aineita ja kaasuja, pidetty ensimmäisenä hoidettavana asiana.



Kuva 64. Luonnonvesien epäpuhtauksia vedenkäsittelyn kannalta jaoteltuna 1900-luvun alussa [70].

Höyrykattiloiden vedenkäsittelyllä pyrittiin estämään useita käytönaikaisia ongelmia, kuten korroosiota, saostumia, jotka johtavat ylikuumenemiseen, vääntyilemiseen ja vuotoihin, sekä kuohumista, jolloin vettä kulkeutuu höyryn mukaan. Saostumat kasvattivat myös polttoaineen kulutusta. Höyrylaivassa neljännestuuman saostumakerros saattoi lisätä aluksen hiilen kulutusta 50 %:a ja puolen tuuman kerros 150 %:a [70]. Käytännön

keinoja vedenkäsittelyyn oli keksitty enemmän tai vähemmän vahingossa. Esimerkki tällaisesta on perunasäkin laittaminen kattilan sisälle estämään saostumien muodostumista. Keksinnön takana oleva tarina kertoo huolto-työssä olleen miesporukan laittaneen perunoita kypsymään ja unohtaneen ne kattilan sisälle. Seuraavalla kerralla saostumia oli paljon vähemmän [288]. Kuvassa 65 on esimerkkejä vedenkäsittelyn epäonnistumisesta vetureissa, ja sakat ovat pääasiassa kalsium- ja magnesiumsulfaatteja.



(Fidelity & Casualty Co)

FIG. 6.—Accumulation of Scale in Flue Ends.

Kuva 65. Kalsium- ja magnesiumsulfaattisakkoja vetureista kun vedenkäsittely ei ollut toiminut [70].

Höyrykattiloiden vedenkäsittely käsittää kolme päätoimenpidettä: Saostumien ehkäisy syöttövesi puhdistamalla, saostumien ehkäisy ja korroosionesto kattilaveteen liuenneiden suolojen kompleksoinnilla ja pH:n säädöllä sekä korroosionesto liuenneet kaasut poistamalla. 1900-luvun alussa kattilakivi oli pääosin kalsiumsulfaattia, kalsiumkarbonaattia sekä kalsium- ja magnesiumsilikaattia. Kattilakiven muodostumista pyrittiin estämään lisäämällä syöttöveden emäksisyyttä natrium- tai kaliumhydroksidilla, karbonaateilla, boraateilla tai aluminaateilla [189], mutta muutokset olivat enemmän tai vähemmän hallitsemattomia. Kattiloiden toimintalämpötilojen ja -paineiden kasvaessa ohuetkin saostumat, joita aikaisemmin oli pidetty suojaavina, alkoivat aiheuttaa ylikuumenemista ja vaurioita. Vedenkäsittelymenetelmiksi valikoituivat 1920-luvulla tislaukset, syöttöveden

pehmennys sekä kemikaalien käyttö saostumien pitämiseksi pehmeinä ja helposti poistettavina. 1930-luvun puolivälissä korkeammissa lämpötiloissa kattiloihin alkoi saostua natrium-alumiinisilikaatteja, ja vedenkäsittelyssä oli ryhdyttävä poistamaan myös näitä syöttövedestä [331]. Syöttövesi pehmennettiin saostamalla tai ioninvaihdolla zeoliiteilla. 1930- ja 1940-luvulla tulivat käyttöön synteettiset ioninvaihtohartsit ja 1960-luvulla erilaiset kalvosuodatustekniikat [196].

Höyrykattiloiden vesikemian hallintaan alettiin käyttää 1920-luvun puolivälin jälkeen karbonaatteja, ja 1930-luvulla käyttöön tulivat fosfaatit [331,332]. Näillä pyrittiin pH:ta nostamalla sekä saostamaan kovuussuoloja että varmistamaan suojaavan magnetiittikerroksen stabiilisuus. Fosfaattien käytölle on kehitetty erilaisia ajotapoja. Liian korkean pH:n aiheuttaman jännityskorroosioriskin poistamiseksi kehitettiin 1943 kontrolloitu fosfaattikemia, jossa pH säädetään vain fosfaatilla eikä emäslisäystä käytetä. Tasainen eli kongruentti fosfaattikemia (CPT) kehitettiin 1960-luvulla, ja siinä pienennettiin vielä lisää emäksen ja fosfaatin suhdetta. Kattilan korroosiota saattoi edelleen tapahtua, jos fosfaattikemia ei ollut kohdallaan ja fosfaatti pääsi saostumaan kuumille pinnoille. Haihtuvien yhdisteiden käyttö syöttöveden käsittelyyn (All volatile treatment, AVT) tuli käyttöön 1960-luvulla, ja se perustuu ammoniakkin ja neutraloivan amiinin käyttöön. 1980-luvulla palattiin taas fosfaattikemiaan, kun kehitettiin fosfaattitasapainoon perustuva vesikemia Equilibrium Phosphate Control Treatment (EPT), jossa pyritään pitämään fosfaattipitoisuus mahdollisimman korkeana ilman että fosfaattia alkaa saostua. Kaikki edellä mainitut menetelmät ovat versioita alkalisesta vesikemiasta. Muita höyryvoimalaitoksilla käytettäviä ajotapoja ovat 1970- ja 1980-luvulla kehitetyt pinnan hapettamiseen perustuvat ajotavat [332]. Neutraalissa ajotavassa vesi pidetään lähes neutraalina ja kombiajotavassa hieman emäksisenä, ja veteen syötetään pieni määrä hapetinta suojaavien oksidikerrosten muodostamiseksi.

Orgaanisia aineita on käytetty saostumien estämiseen höyrykattiloissa 1800-luvun sattumakeksinnöistä alkaen. 1900-luvun alussa käytössä oli tanniineja ja sokereita [70], myöhemmin myös ligniinejä, lignosulfonaatteja sekä tärkkelystä [331]. Osa näistä aineista toimi myös hapenpoistajana [196]. Synteettisten polymeerien käyttö saostumien tarttumisen estämiseksi alkoi 1950-luvulla. Tähän tarkoitukseen käytettiin ensiksi polyakrylaatteja, polymetakrylaatteja ja polyakryyliamideja. Kelaattien käyttö alkoi 1950-luvun lopulla, mutta lähinnä poikkeustapauksissa [196]. Kelaattien ylimäärä saattoi johtaa korroosion kiihtymiseen, kun vedessä oli happea. Orgaanisia aineita, kuten risiiniöljyä, polyamiineja ja polyamideja, alettiin käyttää 1930-luvulla myös kuohumisen estämiseen.

Veteen liuenneen hiilidioksidin todettiin aiheuttavan tasaista syöpymää ja hapen teräväreunaisia pistesyöpymiä. Liuenneiden kaasujen aiheuttamaa korroosiota estettiin käyttämällä mekaanisia kaasunpoistomenetelmiä, höyryä sekä hapenpoistokemikaaleja, kuten tanniineja [332], natriumarseeniittiä [58] tai natriumsulfiittia [44]. Kirjallisuudessa näistä tekniikoista käytettiin vaihtelevasti eri nimityksiä, ja yleensä ”deaeration” tarkoitti hapen poistamista mekaanisilla menetelmillä, höyryllä tai tislauksella ja ”deactivation” hapenpoistokemikaalien käyttöä [44]. Höyryn käyttö syöttöveden kaasunpoistoon ja natriumsulfiitin käyttö jäännöshapen poistamiseen alkoivat korvata tanniineja 1920-luvulla [332], mutta niiden yleistyminen ei ollut kovin nopeaa [331]. Hydratsiinin käyttö hapen poistamiseen alkoi ilmeisesti Saksassa toisen maailmansodan aikana [196]. Hydratsiini ei toiminut nopeasti ilman metallikatalyyttejä. Hydratsiinin korvaavia orgaanisia aineita alkoi ilmestyä 1970- ja 1980-luvun vaihteessa, kuten esimerkiksi erytorbiinihappo ja sen suolat, dietyylihydrokssyliamiini (DEHA), hydrokinoni ja metyylietyliketoksiimi (MEKO) [196].

Lauhde- ja syöttövesilinjojen korroosion estämiseksi alettiin käyttää haihtuvia neutraloivia amiineja 1940-luvun puolivälissä, ja näitä kehitettiin seuraavan kahdenkymmenen vuoden ajan. Kalvon muodostavat amiinit alkoivat tulla käyttöön 1940- ja 1950-luvun vaihteessa [196]. Amiinien kehitystyössä tavoite on ollut saada amiinien yhdistelmä jakautumaan sopivasti vesi- ja höyryfaasin välillä niin, että se suojaa lauhdelinjoja koko matkalla. Amiinien käytöstä kehittyi myös alkalinen AVT-ajotapa.

Jäähdytysvesijärjestelmissä esiintyy samanlaisia ongelmia kuin höyrykat-tiloissa, ja ne ovat tulleet esille järjestyksessä saostumat, korroosio, mikrobiologinen toiminta. Ensimmäinen kokeilu jäähdytysveden käsittelyyn oli arseenioksidin lisäys sulaton happamaan jäähdytysveteen 1900-luvun alussa. Natriumbikromaattia ja lipeää lisättiin veteen korroosion estämiseksi vuonna 1924. Pääasiallinen ongelma oli kuitenkin saostumien muodostuminen, ja sitä pyrittiin estämään pitämällä pH lähes neutraalina ja käyttämällä tanniineja ja ligniinejä, jotka muuttivat kalkkisaostuman helpommin irtoavaksi. 1936 jälkeen alettiin hyödyntää Langelierin kalsium-karbonaattitasapainon kuvausta. Toisen maailmansodan aikana englantilaiset keksivät käyttää polyfosfaatin ja nitriitin yhdistelmää eli katodisen ja anodisen inhibiitin synergiaa. Toisen maailmansodan jälkeen käyttöön otetut kromaatti-sinkki-, fosfaatti-sinkki-, kromaatti-fosfaatti-sinkki- ja muut yhdistelmät suojasivat kyllä metallisia putkistoja, mutta puusta rakennetut jäähdytystornit lahosivat nopeasti. Puurakenteiden suojaamiseen käytettiin kupari-arsenikäsittelyä tai kreosoottia. Mikrobiologisen toiminnan estämiseksi kokeiltiin ensin shokkikäsittelyjä vaihdellen esimerkiksi kuparisitraattia, fenoliyhdisteitä ja tributyyliitinaa. Kemikaalien vaihto oli

kuitenkin kallista, ja sen tilalla kokeiltiin jatkuvaa kloorausta, mutta tämä tuhosi puurakenteet. 1950-luvulla käyttöön otettu shokkiklooraus toimi paremmin. Kromaatit ja pH:n laskeminen korroosion estämiseen tulivat yleisemmin käyttöön 1950-luvulla. Kromaattien määrää saatiin pienemmäksi 1960-luvulla käyttöön otettujen fosfonaatti- ja sinkkilisäysten avulla. Fosfonaateilla ja akrylaateilla voitiin estää myös saostumien muodostumista. 1970-luvulla jäähdytysvesien käsittelykemikaaleja alettiin ympäristösyistä muuttaa. 1980-luvulla kromaatit korvattiin muun muassa fosfaateilla ja molybdaateilla. [333]

Speller suositteli 1920-luvulla käyttövesi- ja lämmitysvesijärjestelmiin ensimmäisenä korroosionestomenetelmänä hapen poistamista. Hapen poistoon soveltuivat sekä mekaaniset menetelmät että höyry. Tavoite oli päästä alle $1 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ liuennutta happea [44]. Pieniin rakennuksiin tai kohteisiin, joissa vettä käytetään paljon, hapen poistaminen saattoi olla liian kallista, ja silloin pH:n nostaminen lipeällä tai silikaateilla saattoi olla parempi vaihtoehto. Hapen poistoon käytettiin 1900-luvun alussa jopa korroosiota, kun vesi kierrätettiin rautaromun tai myöhemmin rautalamellien ja hiekkasuodattimen läpi, jolloin happi kului pois katodisessa reaktiossa. Hapenpoistolaitteistolla voitiin toisinaan saada parannettua veden virtausta, kun käsitelty vesi ei enää aiheuttanut putkistojen ruostumista, ja vanhat ruostekerrokset pikkuhiljaa irtoilivat pois [44].

Ensimmäinen menetelmä käyttöveden käsittelyyn lienee ollut silikaattien lisääminen lyijyn korroosion estämiseksi 1920-luvun alussa [333]. Käyttövesiputkistojen suojaaminen muuttamalla veden kovuutta ja happamuutta on tullut käyttöön 1920-luvun lopulla. Veden ominaisuuksia muuttamalla pyrittiin saostamaan teräsputkien pinnalle suojaava kalsiumkarbonaattikerros. Vedenkäsittelyn onnistuminen ei aina ollut taattua. Veden pH-arvon nostaminen eli alkalointi ei yksinään riittänyt, sillä vedessä piti olla myös riittävästi kovuussuoloja. Riittävän suurta kovuutta ja riittävän korkeaa pH-arvoa ei osattu arvioida, ennen kuin kehitettiin kalsiumkarbonaattitasapainoa kuvaavat indeksit, kuten esimerkiksi Langelierin (1936) ja Ryznarin (1944) indeksit [334,335]. Pelkkä alkaliteetin nosto saattoi johtaa jopa voimistuneeseen korroosioon pehmeissä vesissä, ja mahdolliset liuenneet suolat, kuten kloridit, saattoivat estää suojaavien kerrosten muodostumisen [336].

Oma alueensa ympäristön muuttamisesta on mikrobiologisen korroosion estäminen. Mikrobiologinen korroosio tunnistettiin 1930-luvulla. Mikrobiologisen korroosioneston ensimmäisenä sovellus oli kasvustonestomaalien ja muiden pinnoitteiden kehittämistä. Kemiallinen mikro-organismien tuhoaminen alkoi, kun kloorausta alettiin käyttää juomaveden puhdistamiseen Lontoon koleraepidemian jälkeen 1850-luvulla [67]. Mikrobiologista

korroosiota voidaan estää hapettavilla, bakteereja tuhoavilla aineilla tai ei-hapettavilla aineilla, jotka estävät mikro-organismien aineenvaihduntaa. Hapettavia biosideja ovat esimerkiksi kloori ja klooriyhdisteet, bromi ja sen yhdisteet, otsoni, peroksidit ja peretikkahappo. Ei-hapettavia biosideja ovat esimerkiksi aldehydit, amiiniyhdisteet, halogenoidut yhdisteet, tietyt rikkiyhdisteet, fosfonisuolat ja kvaternääriset ammoniumyhdisteet [209]. Mikrobiologista korroosiota on pyritty estämään kloorin tai kloorin ja ammoniakkin yhdistelmällä 1940-luvun alusta [40]. Bromiyhdisteiden käyttö uima-altaiden desinfiointiin alkoi 1930-luvulla, ensimmäiset sovellukset jäähdytysvesijärjestelmissä tehtiin 1948 jäähdytystornien suojaamiseksi, mutta bromiyhdisteet alkoivat yleistyä vasta 1970-luvulla [337]. Otsonin käyttö juomaveden desinfiointiin toteutettiin ensimmäisen kerran Ranskassa 1900-luvun alussa. Otsonia käytettiin merivesiakvaarioissa kiertävän veden puhdistukseen 1970-luvulla ja merivesijäähdytyksessä otsoni otettiin käyttöön 1990-luvulla. Ei-hapettavia biosideja alettiin kehittää, koska hapettavien biosidien vaikutusaika oli liian lyhyt. Ensimmäinen mikrobien torjumiseksi käytetty orgaaninen aine lienee ollut 1860-luvulla keksitty fenoli ("karbolihappo"). Ei-hapettavien biosidien kehitys on ollut tehokkaita mutta työturvallisuuden ja ympäristön kannalta hankalista kloorifenoleista, akroleiinista jne. turvallisempiin ainesiin, kuten glutaraldehydiin, kvaternäärisiin ammoniumyhdisteisiin ja orgaanisiin rikkiyhdisteisiin. Esimerkiksi glutaraldehydi on patentoitu 1957 rikkiä pelkistävien bakteerien torjumiseen (US Pat. 2,801,216). Kvaternääristen ammoniumyhdisteiden käytöstä on mainintoja 1950-luvulta (esimerkiksi patentti GB 655,427 vuodelta 1951), ja niitä hyödyntävät ratkaisut yleistyivät 1980-luvulla yhdistettynä esimerkiksi kupari- ja hopeasuoloihin. Biofilmien muodostumisen estäminen on nykyään vedenkäsittelyn lähtökohta, koska biosidit eivät useinkaan toimi biofilmissä oleville mikro-organismeille, vaikka toimivatkin ympäristössä vapaana oleville [290].

Hydrostaattinen tiiveystestaus alkoi yleistyä öljy- ja kaasulinjojen tarkastuksessa Yhdysvalloissa 1950-luvulla. Testaukseen käytettiin aluksi helposti saatavilla olevaa luonnonvettä, koska sitä tarvittiin usein paljon. Putkistoja ei aina tyhjennetty ja kuivattu riittävän hyvin testauksen jälkeen, joten niissä saattoi tapahtua korroosiota vedessä ja ilmassa. Korroosiota voimisti usein veden mukana tullut mikrobiologinen toiminta. 1970-luvulla ilmestyi uusi ongelma, kun vedellä tiiveystestatuissa ruostumattomista teräksistä valmistetuissa putkistoissa ilmeni mikrobiologista korroosiota testien jälkeen. Varsin pian ensimmäisten vauriotapausten jälkeen ohjeistettiin käyttämään mahdollisimman puhdasta vettä, inhibiittejä sekä vesi- että kaasufaasiin, biosideja muun vedenkäsittelyn yhteydessä sekä tyhjentämään ja kuivaamaan laitteistot testien jälkeen.

Korroosion estämiseen varastoinnin aikana on kehitetty erilaisia ratkaisuja ja perustuen ympäristön kuivaamiseen, kosteuden syrjäyttämiseen pinnoilla, helposti poistettaviin pinnoitteisiin ja inhibiitteihin [338]. Jo 1900 suositeltiin kalsiumkloridin laittamista höyrykattilan sisälle ja sulkemista ilmatiiviisti kattilan suojaamiseksi sen ollessa pois käytöstä pidemmän aikaa. Kalsiumkloridi imi itseensä kosteuden ja esti siten korroosion [50]. Muita kosteutta absorboivia tai adsorboivia aineita ovat esimerkiksi ensimmäisen maailmansodan aikana käyttöön otettu silikageeli, aktiivihiili ja kalsiumsulfaatti. Kosteutta poistaviin aineisiin perustuvat myös suurempiin kohteisiin soveltuvat kuivaimet, kuten esimerkiksi 1950-luvulla kehitetyt Munters-kuivaimet. Pakkausmateriaalit ovat korroosion kannalta erilaisia, koska ne läpäisevät vettä eri määriä alkaen metallimateriaalien nolasta g/m^2 vuorokaudessa päätyen tiettyjen polymeerien kymmeniin tai satoihin g/m^2 vuorokaudessa [338]. Pakkausmateriaalit ovat kehittyneet messinkien varastorepeämisen mahdollistaneista puu- ja kangasmateriaaleista metallipakkauksiin, inhibiiteillä käsiteltyihin pahvi- ja paperipakkauksiin sekä lopulta monikerrosmateriaaleihin, joissa polymeerit antavat mekaaniset ominaisuudet ja alumiini toimii kosteussulkuna [338]. Pakkauksissa sekä varastoinnin aikana käytettävien kaasufaasi-inhibiittien kehitystyö on alkanut 1940, ja ensimmäinen merkittävä sovellus on ilmeisesti ollut raskaiden aseiden putkien suojaaminen nitriiteillä [196].

5.7 Inhibiitit

Inhibiitit ovat aineita, jotka pieninä pitoisuuksina korroosioympäristöön lisättynä hidastavat korroosiota. Standardin SFS-EN ISO 8044 mukaan korroosioinhibiitti on kemiallinen aine, joka sopivassa pitoisuudessa korroosiojärjestelmässä pienentää korroosionopeutta muuttamatta merkittävästi syövyttävän aineen pitoisuutta. Esimerkiksi neutraloivat aineet ja hapenpoistokemikaalit eivät tämän määritelmän mukaan ole inhibiittejä. Speller luetteli 1935 inhibiittien käyttökohteiksi teräksen peittausliuokset, kiertovesijärjestelmät, polttoaineiden jakelujärjestelmät, jäähdytysnesteet, happamat ja emäksiset liuokset ja metallien väliset liitokset [44], ja Schmitt 80 vuotta myöhemmin happamat liuokset, neutraalit liuokset, öljynjalostus ja petrokemia, pinnoitteet, teräsbetonirakenteet sekä kaasufaasi [339].

Inhibointi ei ole uusi korroosionestomenetelmä. Se on alkanut periaatteessa keskiajalla, kun aseita valmistettaessa peittausliuokseen lisättiin orgaanisia aineita, kuten jauhoja tai hiivaa, tai kun maaleihin lisättiin lyijy-yhdisteitä. Ensimmäinen inhibiittitutkimus on ilmeisesti Marangonin ja Stefanellin kokeilu orgaanisten aineiden käytöstä korroosion estämiseksi laimeissa rikki-, suola- ja typpihapoissa, joka julkaistiin lehdessä

Il nuovo Cimento vuonna 1872 [2]¹⁰. Tutkimuksissa seurattiin sinkin ja kuparin korroosiota vedynkehityksen voimakkuudella. Eteeriset öljyt toimivat paremmin kuin raakaöljystä saadut tuotteet. Öljy muodosti metallin pinnalle suojaavan kerroksen. Mitä pienempi oli öljyn pintajännitys ja mitä lähempänä sen tiheys oli hapon tiheyttä, sitä tehokkaampi suojaus oli.

Ensimmäinen inhibiittien tutkimusalue on ollut yleisesti korroosion estäminen happamissa liuksissa. Tärkein tutkimuskohde oli teräksen peittäus valmistuksessa muodostuneiden oksidikerrosten poistamiseksi esimerkiksi ennen maalausta. Peittäus tehtiin rikkihappo- tai suolahappoliuksissa, jotka kuitenkin syövyttivät terästä liikaa. Ensimmäiset inhibiittipatentit ovat 1890- ja 1900-luvuilta raudan peittäushappoihin, ja niissä inhibiitteinä olivat melassi ja tärkkelys. Peittäusinhibiitit vaikuttivat vedynkehityksen nopeuteen. Peittäusinhibiitit olivat yleensä syklisiä orgaanisia yhdisteitä, joiden renkaassa oli ainakin yksi typpi- tai rikkiatomi. Inhibiitteja valmistettiin käsittelemällä öljypohjaisia materiaaleja laimealla rikkihapolla. Tällöin saatiin orgaanisten yhdisteiden sekoituksia, jotka kyllä enimmäkseen toimivat inhibiitteinä, mutta joiden ominaisuudet vaihtelivat [340].

Peittäusinhibiittien rinnalla tutkittiin aineita, jotka saivat aikaan raudan ja teräksen passivoitumisen. Dunstan *et al.* tutkivat 1905 raudan korroosion vetyperoksiditeoriaa ja havaitsivat, kuinka rauta pysyi pitkiä aikoja syöpmättä tietyissä liuksissa. Näitä liuksia olivat toisaalta riittävän emäksiset ja toisaalta riittävän hapettavat liuokset. Hapettavien liuosten joukossa olivat muun muassa kromihappo ja kromaatit, joista todettiin, että ne inhiboivat raudan korroosiota [190]. Kromaatit toimivat hyvin myös sinkille ja alumiinille ja jossakin määrin myös kuparille, messingille ja sinkitylle teräkselle. Kromaatin pitoisuuden oli oltava riittävän suuren, muuten se ainoastaan kiihdytti metallin liukenemistä. Kromaatin toimintaa selvitettiin pitkään, kunnes 1930-luvulla havaittiin, että kromaatit tekevät raudan pinnalle samantapaisen suojaavan kerroksen kuin mikä muodostuu ruostumattomille teräksille, mutta kerros muodostuu vain neutraaleissa olosuhteissa [336]. Happamissa olosuhteissa kromaatit kiihdyttivät korroosiota.

Tapa laskea inhibiitin tehokkuus vertaamalla reaktionopeuksia inhiboidun ja inhiboimattoman tilanteen välillä yhtälön (47) mukaan on otettu käyttöön jo 1920-luvulla, esimerkiksi [340]. Inhibiitin tehokkuus on mitta sen kyvystä pienentää korroosionopeutta [290].

$$\frac{r_{\text{inhiboimaton}} - r_{\text{inhiboitu}}}{r_{\text{inhiboimaton}}} \cdot 100\% \quad (47)$$

¹⁰ Viitteessä [2] viitataan Journal of the Chemical Societyn ulkomaisten lehtien artikkelitiivistelmiin, Marangonin ja Stefanellin artikkeli ilmeistyi Il nuovo Cimento [2], iv, 373-389.

Evans julkaisi vuonna 1936 tarkastelun inhibiittien toimintamekanismeista [336]. Inhibiitit ovat anodisia, katodisia tai sekainhibiittejä riippuen siitä vaikuttavatko ne anodiseen tai katodiseen reaktioon tai molempiin. Sähkökemialliseen korroosio teoriaan perustuvalla tarkastelulla Evans osoitti, että liian pienillä pitoisuuksilla anodiset inhibiitit voivat joissakin tapauksissa kiihdyttää korroosiota. Inhibiitit luokiteltiin ”vaarallisiin” ja ”turvallisiin” sillä perusteella kiihdyttivätkö ne liian pieninä pitoisuuksina korroosiota vai eivät [336]. Kuvassa 66 on esitetty natriumnitriitin vaikutus teräksen korroosioon vesijohtovedessä. Liian pienillä pitoisuuksilla inhibiitti kiihdyttää korroosiota ja riittävän suurilla pitoisuuksilla suojaa.



Kuva 66. Natriumnitriitin vaikutus teräksen korroosioon vesijohtovedessä. Koe on aloitettu huhtikuussa 1964 ja vielä 49 vuoden päästä 200 ppm ja suuremmat pitoisuudet suojaavat. Kokeissa on ollut kaksi rakenneteräsnäytettä, joista yläriivin 20, 50 ja 100 ppm näytteissä toinen on joko syöpynyt kokonaan tai pudonnut sakaan kuparijohtimen katkettua. Copyright Aalto-yliopisto, Korroosion ja hydrometallurgian tutkimusryhmä.

Vuonna 1939 Chyzewski ja Evans tekivät ensimmäisinä mittauksia, joilla voitiin selvittää, oliko tietty inhibiitti anodinen vai katodinen [341]. Stern selitti 1958, miten anodiset eli hapettavat eli passivoivat inhibiitit toimivat. Anodisten inhibiittien toiminta perustui siihen, että ne kykenivät polarisoimaan passivoituvan metallin riittävän korkeaan potentiaaliin. Sternin sekapotentialiteoriaan perustuva analyysi selvensi myös, kuinka anodiset inhibiitit pienillä pitoisuuksilla aluksi kiihdyttävät korroosiota, kunnes pitoisuus on riittävä passivoitumisen käynnistämiseen [342]. Nykyään yli 80 %:a inhibiiteista on adsorptioinhibiittejä, joita ei voida luokitella anodisiksi tai katodisiksi [290]. Orgaanisten adsorptioinhibiittien toiminta perustuu siihen, kuinka tehokkaasti ne peittävät metallin pinnan ja estävät metallin ja korroosioympäristön väliset reaktiot.

Inhibiittien ensimmäinen voimakas kehitysvaihe on ollut 1940-luvun lopulta 1960-luvun lopulle [196]. Tyypillisiä inhibiittejä tällä ajanjaksolla olivat kromaatit raudan, teräksen ja alumiinin suojaamiseksi, nitriitit teräkselle, alumiinille ja kuparille, bentsoatit teräkselle ja värimetalleille, fosfaatit ja silikaatit vedenkäsittelyssä. Näihin aikoihin huomattiin myös useiden inhibiittien samanaikaisesta käytöstä saatavat synergiaedut. Inhibiittien kehitykseen ja valintaan liittyvät toimintaperiaatteet, kuten sähkökemiallisen teorian mukaiset inhibiittien toimintamekanismit ja niiden soveltuvuus eri kohteisiin, inhibiittien adsorption varmistaminen metallin pinnalle, inhibiitin rakenteen kehittäminen aktiivisten rakenneryhmien avulla, ”interface inhibition” ohuiden passiivikerrosten avulla, ”interphase inhibition” paksujen kolmiulotteisten reaktiotuotekerrosten avulla jne., muotoutuivat 1960-luvulta 1980-luvulle [339,343]. Koska korroosiotilanteet ovat inhibiittien kannalta hyvin erilaisia, otettiin 1980-luvulla lähtökohdaksi omalla tavallaan itsestään selvä toimintatapa: Ennen inhibiitin valintaa on selvitettävä korroosiomekanismi ja sen nopeutta määräävä vaihe ja sitten haettava inhibiittejä, joilla tähän voidaan vaikuttaa [339].

Vesiliuoksissa käytettyjen inhibiittien kehityssuuntia 1900-luvun muutosvaiheen molemmin puolin on koottu taulukkoon 13. Ensin inhibiittien tärkeimpänä ominaisuutena pidettiin tehokkuutta, sitten taloudellisuutta ja viimeisimpänä ympäristöystävällisyyttä. Monet tehokkaat inhibiitit paljasuivat myöhemmin terveydelle tai ympäristölle haitallisiksi. Tästä syystä esimerkiksi kromaattien ja nitriittien käyttöä on rajoitettu. Oma kehityssuuntansa on ollut erilaisten terveydelle vähemmän haitallisten, ympäristöystävällisten ja kestävän kehityksen periaatteiden mukaisten vihreiden inhibiittien käyttöönotto. Vihreät inhibiitit ovat tulleet esille 1990-luvun aikana. Nämä inhibiitit perustuvat yleensä luonnosta saataviin orgaanisiin aineisiin, jotka voivat vaikuttaa joko sähkökemiallisella mekanismilla tai adsorptioinhibiitteinä.

Taulukko 13. Inhibiittien kehityssuuntia 1900-luvun eri vuosikymmeninä [196,339].

Tarve	Ajanjakso	Inhibiitit
Tehokkuus (Efficiency)	Ennen 1960	Kromaatit, fosfaatit, nitriitit, boraatit, silikaatit, sinkkiyhdisteet
Talous (Economy)	1960–1980	Kationit, polyfosfaatit, glukonaatit, vanadaatit, molybdaatit, fosfonihapot, polyakrylaatit, liukoiset öljyt, karboksylaatit, pinta-aktiiviset kelaatit
Ympäristö (Ecology)	1980 alkaen	Tanniinit, luonnosta saatavat aineet, pinta-aktiiviset aineet, orgaaniset fosfonaatit, luonnon polymeerit, vitamiinit, otsoni

Inhibiittien käyttöönotossa on toisinaan ollut pitkä aika onnistuneiden laboratoriokokeiden ja käyttöönoton välillä. Natriumnitriitin todettiin soveltuvan inhibiitiksi 1899, mutta se keksittiin ottaa käyttöön vasta 1940-luvulla. Inhibiittejä on keksitty ja kehitetty tarkoituksella, mutta moni niistä on löytynyt muun tutkimuksen ohessa. Esimerkiksi natriumbentsoaatti keksittiin toisen maailmansodan aikana Englannissa, kun D.S.I.R. Teddingtonin tutkimuslaitos sai tehtäväkseen etsiä korvaavia pakkasnestejä glyseriinille ja etyleeniglykolille. Bentsoaatista ei ollut juuri pakkasnesteksi, mutta sen todettiin toimivan jäähdytinnesteiden inhibiittinä, ja keksintöä paranneltiin vielä lisäämällä siihen juuri natriumnitriittiä. [344]

Kaasufaasi-inhibiittien (Volatile Corrosion Inhibitor, VCI tai Vapour-phase Corrosion inhibitor, VpCI) kehitys on alkanut 1940-luvulla. Saksalainen Rudolf Kern jätti patenttihakemuksen korroosioinhibiiteista Saksassa 1933 ja Yhdysvalloissa 1934. Kernille 1939 myönnettyssä Yhdysvaltalaisessa patentissa US Pat. 2,148,862 ”Anticorrosion agent” mainitaan patenttivaatimuksissa myös kaasuuntuvat ja höyrystyvät inhibiitit. Yhdysvaltalainen G.F. Briggmann sai 1943 patentin US Pat. 2,323,369 ”Method for preventing silver tarnish”, jossa kuvataan haihtuvien amiinien vesiliuosten käyttö hopean tummumisen estämiseksi. Yhdysvaltalaiset A. Wachter ja N. Stillman patentoivat 1947 amiinien nitriittisuolojen vesiliuokset öljytuotteiden kuljetukseen ja varastointiin (US Pat. 2,419,327, US Pat. 2,432,839 ja US Pat. 2,432,840). Vuonna 1949 yhdysvaltalainen J. Kamlet patentoi Briggmannin patenttiin perustuvan ratkaisun, jossa hopeaa tummumiselta suojaava amiini oli kiinteänä kantaja-aineessa (US Pat. 2,475,186). Aineiden valinnassa oli tärkeää sopiva höyrynpaine, jotta ne eivät haihtuisi liian nopeasti tai hitaasti. Wachter ja Stillman saivat vuonna 1953 patentin kaasufaasi-inhibiiteille, US Pat. 2,629,649 ”Vapour phase corrosion inhibitor”. Patenttivaatimuksissa kuvataan laajasti amiinien ja karboksyylihappojen

käyttö erityisesti pakkausmateriaaleissa kaikkien rauta- ja värimetallien ja toisiinsa liitettyjen metallien suojaamiseen.

Kaasufaasi-inhibiittien kehitystyö jatkui voimakkaana 1950-luvulla, ja vaihtoehtoisista toimintamekanismeista anodinen ja katodinen inhibiointi varmistettiin 1960-luvun alussa [345]. Anodisten ja katodisten inhibiittien rinnalle tulivat sekainhibiitit, jotka toimivat muodostamalla kerroksen metallin pinnalle eristäen metallin ympäristöstä tai pitäen kosteusfilmin pH:n korroosion kannalta riittävän emäksisellä alueella [346]. Inhibiittimolekyylien rakenteen kuvattiin 1960-luvulla koostuvan runkomolekyylistä, johon on kiinnittynyt metallin pintaan adsorboituva toiminnallinen ryhmä ja suojaavan kerroksen muodostava toiminnallinen ryhmä. Kaasufaasi-inhibiittien höyrynpaine on tyypillisesti 10^{-7} ... 10^{-2} mmHg, ja ne ovat hydrofobisia. Ensimmäiset kaasufaasi-inhibiitit olivat orgaanisia nitriittejä teräksen ja tinan suojaamiseen 1950-luvulla. Seuraavaksi tulivat 1950-luvulla orgaaniset karbonaatit teräkselle, tinalle, kuparille ja sinkille sekä orgaaniset bentsoaatit teräkselle [346]. Orgaanisia kromaatteja ja fosfaatteja tuli käyttöön 1970- ja 1980-luvulla, tiourea ja triatsoli tulivat 1980-luvulla [346]. 1970-luvulla kaasufaasi-inhibiittien vaarallisina pidettyjä inhibiittejä korvattiin vähemmän myrkyllisillä. Samalla muutettiin tarvittaessa inhibiittien koostumusta niin, että ne eivät enää aiheuttaneet korroosioriskejä monen metallin rakenteessa yhdellekään metallille. Tällöin muutettiin inhibiittimolekyylin runkoa tai toiminnallisia ryhmiä.

5.8 Korroosiotutkimuksen menetelmät

Teollisen vallankumouksen tuodessa mukanaan korroosio-ongelmia tarvittiin tietoa materiaalien korroosioon vaikuttavista tekijöistä ja materiaalien korroosionkestävyydestä. Ensimmäinen laaja korroosiotutkimus on ilmeisesti Robert Mallet'n tekemä tutkimus rautametallien korroosiosta vedessä vuosina 1836–1843. Mallet'n tutkimuksen rahoitti The British Association for the Advancement for Science. Mallet teki tutkimuksensa selvittämällä ensin olemassa olevaa tietoa [55] ja julkaisemalla sen jälkeen kokeellisia tuloksia kahdesta laajasta upotuskoesarjasta [56,57]. Mallet totesi muun muassa ilmastollisen korroosion ja upotuksen puhtaaseen meriveteen syövyttävän rautaa yhtä paljon, likaisen veden lisäävän korroosionopeutta, valuraudan kestäväen korroosiota paremmin kuin takoraudan ja kosketuksen muihin metalleihin kiihdyttävän raudan korroosiota.

Korroosion teoriaan liittyvä tutkimus oli pääosin erilaisten ideoiden testausta aina 1910- ja 1920-luvuille saakka. 1920-luvulla mahdollisina korroosion selittävinä teorioina pidettiin vielä elektrolyyttistä teoriaa, hiilidioksidin aiheuttamaa happokorroosiota, kolloiditeoriaa ja sähkökemiallista

teoriaa. Korroosion tutkimusmenetelmiä kehitettiin niin, että kyettiin hallitsemaan korroosioympäristö ja jossakin määrin myös reagoivan metallin puhtautta. Erilaisilla ratkaisuilla kyettiin osoittamaan, että korroosiolanteessa tapahtuu eri ilmiöitä eri kohdissa metallin pintaa. Esimerkiksi ferrokssyli-indikaattorilla osoitettiin sekä raudan liukeneminen että katodisen reaktion aikaansaama pH:n nousu, kuva 67. Erillisten anodi- ja katodi-reaktioiden tapahtumisesta joko metallin tai ympäristön poikkeamien takia tuli korroosiotutkimuksen kantava ajatus.

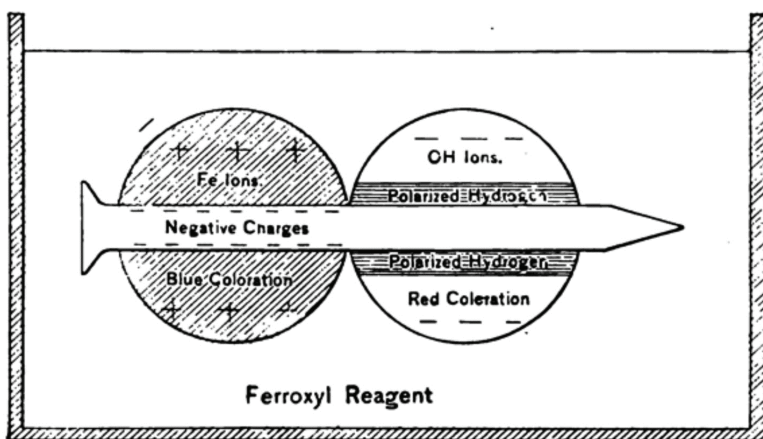


FIG. 8. — Diagrammatic explanation of action in ferroxyl indicator.

Kuva 67. Ferrokssyli-indikaattorin käytön periaate. Liuenut rauta ja katodisen reaktion aikaansaama pH:n muutos saavat indikaattorissa aikaan värinmuutoksia [58].

Korroosionestomenetelmien tutkimus ja kehitys on alkanut katodisen suojauksen ja maalien kehittelystä 1800-luvulla. Metallien korroosiotutkimukset tehtiin pitkään seuraamalla ulkonäön muuttumista tai painonmuutosta tietyn ajan kuluessa. Vasta 1890-luvulla alettiin ottaa huomioon esimerkiksi teräksen pistesyöpymien syvyys ja niiden vaikutus rakenteen käyttöikään [27]. Materiaalien, inhibiittien ja sähköisten korroosionestomenetelmien kehitys alkoi 1900-luvun alussa. Ennen ensimmäistä maailmansotaa korroosion aiheuttamat vauriot ja ongelmat olivat yleistyneet siinä määrin, että teollisuudessakin ryhdyttiin panostamaan korroosion syiden selvittämiseen eikä ainoastaan teknisten ongelmien ratkaisuun. Teknillisten ongelmien ratkaisuihin on luonnollisesti keskitytty siellä, missä ongelmat ovat olleet erityisen tärkeitä. Esimerkiksi meriteknikan korroosiota selvitettiin Iso-Britanniassa, vesivoimalaitosten ongelmia Sveitsissä ja Pohjois-Italiassa, bakteerien maaperässä aiheuttamaa korroosiota Hollannissa ja pitkien putkilinjastojen suojaamista Yhdysvalloissa [164].

Eri kohteissa korroosion aiheuttamat vauriot olivat luonnollisesti erilaisia. Toisen maailmansodan jälkeen korroosiokokeissa korroosion arviointiin käytettiin jo painohäviötä, ohenemaa, kehittyneen vedyn määrää, hapen adsorptiota, pistesyöpymien syvyyttä, mikrorakenteen muutoksia, fysikaalisten ominaisuuksien muutoksia, pintakerrosten paksuutta, optisia menetelmiä ja prosessin tuotteen ominaisuuksien muutoksia [40].

Korroosion teoreettinen tutkimus on ollut pääosin determinististä syyseuraussuhteiden tutkimusta pohjautuen korroosion sähkökemialliseen teoriaan. Korroosionestotekniikan tutkimus taas on ollut materiaalien ja ratkaisujen testaamista ja keskinäistä vertailua. Korroosiotutkimusten käyttäminen materiaalien ja rakenteiden käyttöään ennustamiseen on tullut esille vasta viime vuosikymmeninä. Käyttöään ennustamiseen tarvitaan luotettavaa tietoa korroosionmuodoista, materiaalin käyttäytymisestä eri korroosionmuotojen yhteydessä, ajan mukana tapahtuvista muutoksista korroosionmuodoissa ja korroosionmuotojen nopeuksissa sekä lisäksi tietoa kaikkien edellä mainittujen tekijöiden vaihteluväleistä.

5.8.1 Korroosiotutkimusten luotettavuus

Metallien korroosionkestävyyden arvioinnissa havaittiin 1900-luvun alkupuolella, että laboratoriotutkimukset ja käytännön kokemukset eivät aina vastaa toisiaan. P.G. Jackson esitti kattilaveden korroosioon liittyen 1922, että laboratoriomittaukset ovat hyödyttömiä, ja ainoa tapa saada tietoa korroosiosta on kirjata tarkasti ylös veden ominaisuudet, vedenkäsittelytoimenpiteet ja seurata kattilan korroosiota [288]. W.H. Hatfield, joka vaikutti pitkään Iso-Britannian metallurgisen teollisuuden tutkimustehtävissä, esitti 1923 laboratoriotutkimusten huonon sovellettavuuden syyksi sen, että korroosioympäristöt ovat monimutkaisia ja käyttökohteet sellaisia, että niitä ei pystytä laboratoriossa toistamaan [32]. Sähkökemiallisten korroosiot teorioiden kehittyessä alettiin jo 1920-luvulla tunnistaa korroosioon vaikuttavia tekijöitä ja arvioida niiden merkitystä. Korroosiotutkimuksissa oli huolehdittava siitä, ettei koejärjestely aiheuta liuoksen pitoisuuseroja, jotka voisivat vuorostaan aiheuttaa konsentraatiokennoja, hapettimien pitoisuutta oli kontrolloitava, muodostuvien reaktiotuotekerrosten oli oltava samanlaisia toistokokeissa ja lisäksi liuoksen virtauksen, lämpötilan ja pH:n oli oltava kontrolloitavissa. Hajontaa korroosiomittauksissa saivat silti aikaan metallin epäpuhtaudet ja varsinkin muokatun metallin rakenteen poikkeamat [216].

G.D. Bengough aloitti Department of Scientific and Industrial Research (D.S.I.R.) Teddingtonin tutkimuslaitoksessa 1927-1928 tutkimusmetodii-kan, jossa korroosioilmiötä tutkitaan ensin mahdollisimman pitkälle yksinkertaistetussa liuoksessa ja tarvittaessa puhtailla metalleilla ja sen jälkeen

siirrytään vaiheittain kohti todellisen käyttökohteen materiaaleja ja ympäristöä [164,347]. Suunnittelemalla ja toteuttamalla korroosiotutkimukseen sovellettuja laitteistoja ja yksinkertaistamalla ilmiöitä Bengoughin tutkimusryhmä pystyi tuottamaan tarkkoja kvantitatiivisia tuloksia ajalle tyypillisten kvalitatiivisten tulosten sijaan. Bengoughin tutkimuksissa oli usein oleellista kehittää menetelmä korroosion seuraamiseksi, koska painohäviökokeita ei voi soveltaa jatkuvaan mittaukseen eivätkä sähkökemiallisten mittausten laitteistot olleet vielä riittävän kehittyneitä. Mittauksissa seurattiin esimerkiksi hapen adsorptiota suljetussa astiassa [215].

F.L. LaQue toi esille 1952 nopeutettujen korroosiokokeiden riskit. LaQue viittasi suolasumukokeeseen ja sen metallipinnoitteiden kestävydestä antamien tulosten huonoon vastaavuuteen käytännön kokemusten kanssa [348]. Tästä alkanut keskustelu on johtanut yhä uusien nopeutettujen testimenetelmien kehittämiseen, joilla aina esitetään olevan parempi korrelaatio käytännön kanssa. Esimerkiksi standardin ASTM B117 mukaisen 5 % NaCl-liuoksella tehtävän suolasumukokeen tilalle on pyritty kehittämään erilaisia sykliä kokeita käyttäen liuoksia, jotka vastaavat paremmin luonnollisia olosuhteita. Nopeutettujen korroosiokokeiden vaikeus on aina ollut siinä, miten nopeuttaa koetta muuttamatta korroosiomekanismia. Korroosiokokeet on yleensä toteutettu lisäämällä korroosiota aiheuttavan tekijän voimakkuutta. Mutta koska korrosio on ilmiö eikä materiaaliominaisuus, nopeutettujen kokeiden kehittämisessä on tiedettävä tarkkaan korroosiomekanismi ja korroosioilmiöön vaikuttavat tekijät [290].

U.R. Evans toi korroosiotutkimuksiin todennäköisyydet hajonnan arvioimiseen [349,350]. Identtisten kokeiden välillä saattoi olla eroja näytteiden koostumuksessa, pinnan käsittelyssä sekä korroosioympäristössä. Korroosioilmiöiden oletettiin alkavan pinnan tai passiivikerroksen heikoista kohdista, jotka olivat satunnaisesti jakautuneita. Kokeiden toistettavuutta voitiin parantaa näytteiden kokoa suurentamalla, jolloin korroosion alkamispisteitä on todennäköisemmin riittävä määrä luotettavaan analyysiin. Toisaalta, mitä pienempää korroosionopeutta tai mitä heikompa paikallisen korroosion ilmiötä mitattiin, sitä huonompi oli kokeiden toistettavuus, koska korroosion alkamispisteitä oli taas vähän. Toistokokeista ei välttämättä ollut edes hyötyä, jos mittausten hajonta johtui korroosioilmiöiden satunnaisuudesta eikä koejärjestelyn satunnaisista virheistä.

Korroosioilmiöt voivat noudattaa normaalijakaumaa, Poissonin jakaumaa tai jotakin ääriarvojakaumaa. Normaalijakauma soveltuu yleisen korroosion tarkasteluun, koska sillä voidaan kuvata keskimääräinen vaurion etenemisnopeus ja sen vaihtelu. Normaalijakaumaa ei voi käyttää ääriarvojen ennustamiseen, koska se saattaa johtaa mahdottomiin tuloksiin, kuten negatiivisiin korroosionopeuksiin tai liian suuriin korroosionopeuksiin.

Paikallisen korroosion tarkasteluun soveltuvat paremmin erilaiset ääriarvojakaumat, jotka kuvaavat missä vaiheessa esimerkiksi ensimmäinen piste ulottuu rakenteen läpi tai jännityskorroosio johtaa murtumaan. Paikallisen korroosion aiheuttamissa vaurioissa keskimääräinen vaurion eteneminen ei kuvaa rakenteen vahingoittumisen nopeutta. Erilaisia todennäköisyysjakaumia korroosioilmiöiden kuvaamiseen on esitetty taulukossa 14. Useimmat taulukon jakaumat ovat jatkuvia, mutta Poissonin jakauma on diskreetti, ja se kuvaa tapausten lukumäärän todennäköisyyttä tietyssä ajassa.

Taulukko 14. Korroosioilmiöihin liittyviä todennäköisyysjakaumia [290].

Tekijä	Todennäköisyysjakauma
Pistesyöpymäpotentiaali	Normaalijakauma
Aika jännityskorroosiomurtumaan	Log-normaalijakauma
Pisteiden jakautuminen pinnalla	Poissonin jakauma
Pistekorroosion ydintymisaika	Eksponentiaalinen jakauma
Aika jännityskorroosiomurtumaan	Eksponentiaalinen jakauma
Aika vetyhaurausmurtumaan	Eksponentiaalinen jakauma
Pisteiden suurin syvyys	Gumbelin ääriarvojakauma
Aika jännityskorroosiomurtumaan	Weibullin ääriarvojakauma
Pisteiden suurin syvyys	Yleinen ääriarvojakauma
Aika väsymismurtumaan	Yleinen ääriarvojakauma

Yhdysvalloissa tilastollista analyysiä sovellettiin 1930-luvulla maaperäkorroosion aikaansaamien pistesyöpymien analyysiin sekä alumiinin pistekorroosion analyysiin Poissonin jakauman perusteella. Tuolloin havaittiin, että pistesyöpymien syvyys kasvaa näytteen pinta-alan kasvaessa. 1950-luvulla kehitettiin ääriarvojakaumia, ja niitä sovellettiin maaperäkorroosioon ja alumiinin pistekorroosion arviointiin. 1970-luvun lopussa japanilaiset tutkijat alkoivat kehittää tilastollista analyysiä paikallisen korroosion tutkimukseen. Analyysin taustalla olivat ajatukset paikallisen korroosion satunnaisesta luonteesta eri ydintymis- ja etenemisvaiheineen sekä kokeiden toistettavuuden ongelmat. Hyödyntämällä ääriarvojakaumia voitiin arvioida otoksesta vaurioiden kokoa. Tilastollisiin jakaumiin perustuvilla malleilla ei kuitenkaan kyetty kuvaamaan paikallisen korroosion ilmiöihin liittyvää satunnaisuutta. Stokastisia malleja esimerkiksi pistekorroosion tutkimiseen alettiin kehittää 1980-luvulla. Mallien avulla voitiin arvioida tarkemmin sekä materiaalin, ympäristön että kokeissa käytettyjen parametrien vaikutusta. [351]

5.8.2 Ilmastollinen korroosio

Ilmastollinen korroosio on yksi suurimmista korroosiokustannusten aiheuttajista. Korroosioympäristöön liittyvä olosuhteiden voimakas vaihtelu sekä maantieteellisesti että ajan mukana, ja korroosioon voi vaikuttaa ratkaisevasti paikallinen mikroilmasto ja epäpuhtauksien pistekuormitus. Ilmastollista korroosiota ryhdyttiin tutkimaan järjestelmällisesti Englannissa 1920-luvulla. Tutkimus käynnistettiin British Non-ferrous Metals Research Associationin rahoituksella, ja sitä ryhtyi toteuttamaan W.H.J. Vernon. Vernoin ensimmäinen raportti vuonna 1924 kuvasi kolme erilaista korroosion etenemistapaa [43]. Nämä olivat lineaarinen, parabolinen ja asymptoottinen, jossa korroosio voimistui ajan mukana, kuva 68. Näistä kaksi ensimmäistä olivat samoja, jotka Pilling ja Bedworth olivat todenneet vuotta aikaisemmin korkean lämpötilan hapettumisen yhteydessä [254]. Vernon totesi raportissaan, että kyseessä ovat eri ilmiöt, mutta painon muutoksesta voidaan arvioida korkealämpötilahapettumisen tavoin se, onko reaktiotuotekerros suojaava.

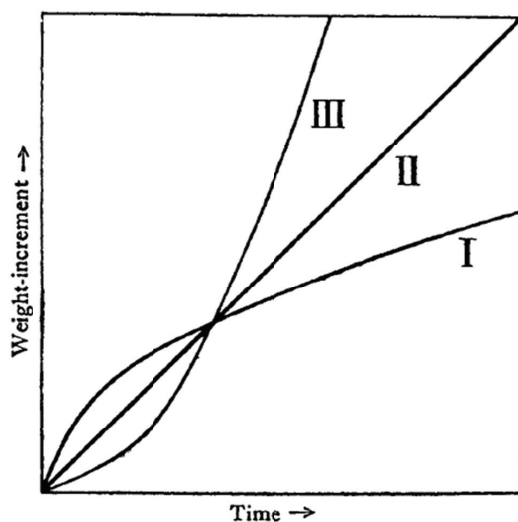


FIG. 24.—“Ideal” weight-increment curves, of types given in text.

Kuva 68. Vernoin 1924 raportoimat kolme painonmuutoksen tyyppiä ilmastorasituksessa: I parabolinen (korroosio hidastuu), II lineaarinen (korroosio etenee vakionopeudella) ja III asymptoottinen (korroosio voimistuu) [43].

Vernon kehitti tutkimuksissaan menetelmiä ilmastotekijöiden hallitsemiseen. Useat laboratoriokokeet tehtiin ratkaisuihin, joissa samaa ilmaa syötettiin kahdelle eri tilassa olevalle näytteelle niin, että toiselle näytteelle kulkeva ilma käsiteltiin jonkin tekijän muuttamiseksi tai poistamiseksi.

Lämpötilaa säädettiin laittamalla näyte lauhduttimen sisälle, vesihöyry kuivattiin pois, ilman epäpuhtauksia pestiin pois kuplittamalla ilma tislattua vettä sisältävien pullojen läpi tai puhaltamalla ilma hopearakeita sisältävän astian läpi jne. Toisissa kokeissa ilmavirtaan lisättiin epäpuhtauksia. Laboratoriokokeissa pyrittiin saamaan aikaan samanlaisia korroosiotuotekerroksia kuin ulkoilmarasituksessa syöttämällä ilman mukana kosteutta, rikkivetyä, rikkidioksidia, bentseeniä, tupakansavua, selluloosan polttamisesta saatua savua sekä näiden yhdistelmiä. Tärkein koejärjestely oli suhteellisen kosteuden ja rikkidioksidipitoisuuden säätäminen [43,352-354].

Vernonin ja Hudsonin tulokset ilmastollisesta korroosiosta osoittivat, että sekin on luonteeltaan sähkökemiallinen ilmiö. Ilmastollisen korroosion tutkimuksissa havaittiin, että metalleilla on kriittinen suhteellinen kosteus, jonka yläpuolella korroosioreaktiot käynnistyvät [352,353,355]. Ilmastollisessa korroosiossa anodiset ja katodiset reaktiot voivat muuttua kostean ja kuivan jakson aikana. Kuivuessaan esimerkiksi raudan korroosiotuotteet saattavat pelkistyä ja lisätä korroosion määrää. Tämä ilmiö oli vaikutukseltaan samantapainen kuin mitä Friend oli esittänyt kolloiditeoriassaan.

Vernonin ja muiden tutkimusryhmien ilmastollisen korroosion kokeet antoivat uutta tietoa korroosionopeuksista ja korroosioon vaikuttavista tekijöistä. Korroosiokokeet kestivät kuitenkin satoja vuorokausia, joten ne olivat liian hitaita esimerkiksi laadunvalvontaan. Erilaisia nopeutettuja ilmastollisen korroosion kokeita kontrolloiduissa, voimakkaasti syövyttävissä ympäristöissä ryhdyttiin kehittämään 1910-luvulla. Ensimmäinen koejärjestely on ollut sinkkipinnoitteiden testaus USA:n armeijalle [85]. Neutraali suolasumukoe standardoitiin vuonna 1939 standardina ASTM B117. Nykyisen standardin SFS-EN ISO 9227 ”Korroosiokokeet keinotekoisissa kaasuympäristöissä. Suolasumukokeet” mukaan erilaisia suolasumukokeita, eli neutraalia suolasumukoetta (NSS), etikkahapposuolasumukoetta (AASS) tai kuparilla kiihdytettyä etikkahapposuolasumukoetta (CASS) voidaan käyttää metallien, metallipinnoitteiden, reaktiotuotepinnoitteiden, anodisointikerrosten ja orgaanisten pinnoitteiden laadunvarmistukseen, mutta niitä ei saa käyttää materiaalien keskinäiseen vertailuun.

Vernonin tutkimuksissa oli jo todettu, että ilmaston epäpuhtauksilla on voimakas vaikutus korroosioon. Epäpuhtauksiin ei kuitenkaan kiinnitetty suurtakaan huomiota ennen kuin 1948 Donoran pikkukaupungissa Pennsylvaniassa menehtyi 20 henkeä ja 1952 Lontoossa yli 4000 henkeä savusumuun. Nämä tapahtumat johtivat osaltaan toimenpiteisiin ilman laadun parantamiseksi. Ilmastollisen korroosion todettiin 1970-luvun lopulla olevan niin merkittävä vaurioiden aiheuttaja, että kansainvälinen standardointijärjestö ISO käynnisti selvitystyön. 1980-luvulla käynnistettiin tshekkoslovakialaisten tutkijoiden johdolla valmistelutyö, joka tuotti standardit

ISO 9223, 9224, 9225 ja 9226 ilmastollisen korroosion syövyttävyyden määrittämiseen. Standardien ensimmäinen versio on vuodelta 1992 ja toinen 2012. [290]

Metallien korroosionopeuksien määrittämiseksi toteutettiin kolme laajaa tutkimusohjelmaa, jotka kaikki alkoivat 1980-luvun lopulla. ISO CORRAG -tutkimusohjelmassa testattiin 1986–1998 teräs-, kupari-, alumiini- ja sinkkinäytteitä 14 maassa yhteensä 51:ssä eri testipaikassa [290]. Mapa Iberoamericano de Corrosion Atmosferica (MICAT) toteutettiin 1988–1994 14 maassa ja 72 testipaikassa [290]. The International Cooperative Program on Effects on Materials including Historic and Cultural Monuments (ICP Materials) on Yhdistyneiden Kansakuntien tutkimusohjelma, jossa on tutkittu vuodesta 1985 alkaen ilmaston epäpuhtauksien vaikutusta materiaalien korroosioon. Ensimmäinen ohjelman tutkimussarja tehtiin 1987–1995, ja siihen osallistui 14 maata ja kokeita tehtiin 39 testipaikassa [290]. Toinen ICP Materials -ohjelman tutkimussarja toteutettiin 1997–2001, koska oli todettu, että rikkidioksidin merkitys ei enää ole yhtä suuri kuin aikaisemmin. Rikkidioksidin merkitys oli suurimmillaan 1950-luvulta 1970-luvulle, ja 1970-luvun lopulla läntisissä teollisuusmaissa ilmastollisen korroosion nopeudet olivat laskeneet toista maailmansotaa edeltävälle tasolle [269]. Edellä mainittujen koesarjojen tuloksia on käytetty hyväksi ilmaston syövyttävyyden kuvaamisessa. Esimerkiksi standardissa SFS-EN ISO 9223:2012 ”Corrosion of metals and alloys — Corrosivity of atmospheres — Classification, determination and estimation” kuvataan kuusi ilmastorasitusluokkaa käyttämällä hyväksi teräksen, sinkin, kuparin ja alumiinin korroosionopeutta ensimmäisen testivuoden aikana sekä esittää korroosion arvioimiseksi regressioyhtälöt käyttäen lämpötilaa, suhteellista kosteutta, rikkidioksidikertymää ja kloridikertymää.

Sisäilmassa tapahtuvan korroosion luokitteluun ISO 9223 luokat olivat liian laajoja. Sisäilman luokittelua varten ISO 9223 vähiten syövyttävät luokat C1 ja C2 jaettiin standardissa ISO 11844-1 uudelleen viiteen luokkaan IC1 – IC5. ISO 9223 luokan C1 korroosionopeus vastaa ISO 11844-1 luokkaa IC3 ja luokka C2 luokkaa IC5. Sisäilman syövyttävyyden määrittelyyn käytetään teräksen, kuparin, sinkin ja hopean korroosionopeuksia. Oma alueensa on elektroniikkalaitteiden testaus. 1960- ja 1970-luvulla elektroniikkalaitteiden luotettavuuden testaus kesti pitkään, mutta laitteiden käyttöiät olivat myös pitkiä. 1980-luvulla alettiin kehittää nopeutettuja kokeita, joissa säädettiin lämpötilaa, kosteutta sekä rikkivedyn, kloorin, typpidioksidin ja rikkidioksidin pitoisuutta. 1990-luvulla standardoitiin kaasuseoksilla tehtävät kokeet, joiden tarkoitus oli arvioida elektroniikkalaitteiden kestävyys nykyään suhteellisen lyhyeksi arvioitun käyttöiän aikana eteen tulevilla rasituksissa [290].

5.8.3 Sähkökemialliset mittaukset

Sähkökemiallisia mittauksia tehtiin jo 1800-luvun lopulla. Julius Tafel julkaisi 1905 artikkelin, jossa hän kuvasi elektrodin yli potentiaalin riippuvuuden virran logaritmistä [135]. Tämä yhteys tunnetaan Tafelin yhtälönä, ja sitä ryhdyttiin käyttämään reaktioiden itseisvirrantiheyden tai korroosiovirrantiheyden määrittämiseen. Bowden ja Rideal julkaisivat 1928 tuloksia vedynkehityksen mittauksista, joissa he olivat laatineet Tafelin yhtälön mukaisia $\log(i)$, E -kuvaajia vedynkehitysreaktion itseisvirrantiheyden määrittämiseksi [356,357].

1900-luvun alkupuolella sähkökemiallisten mittausten tarkkuus oli heikko, koska referenssielektrodit vaihtelivat eikä tarkkoja virran mittauksen laitteita ollut. Yhden metallin potentiaalimittauksilla saatiin tietoa mahdollisesta anodisen tai katodisen reaktion kontrollista sekä passiivikerrosten stabiiliudesta. Kahden eri metallin välisen potentiaalin mittauksella voitiin arvioida galvaanisen korroosion riskiä. Potentiaalimittauksilla ei kuitenkaan saatu tietoa korroosionopeuksista. Kytkemällä tutkittava metalli pariksi jalomman metallin kanssa pyrittiin arvioimaan korroosiovirtaa. Menetelmä ei ollut luotettava, koska tulos riippui valitusta jalommasta metallista, näytteiden pinta-aloista, niiden etäisyydestä toisistaan ja liuoksen johtokyvystä. Erilaisilla siltakytkennöillä päästiin silti mittaamaan anodilla ja katodilla tapahtuvien reaktioiden nopeuksia korroosiokennossa. Sähkökemiallisten reaktioiden nopeuksia mittasivat muun muassa Evans ja Hoar korroosiokennon anodisen ja katodisen reaktion kuvaamiseksi 1932 [219], Thornhill ja Evans galvaanisen parin anodin ja katodin virranjakauman kuvaamiseksi 1938 [358] sekä Brown ja Mears korroosiovirran määrittämiseksi 1938 [359] ja katodisen suojauksen kuvaamiseksi 1942 [360].

Laitekannan kehittyessä sähkökemiallisten mittaustenkin tarkkuus parantui. Sähkökemiallisten mittausten kannalta äärimmäisen tärkeä keksintö oli A. Hicklingin 1940-luvulla keksimä potentiostaatti. Ennen potentiostaatin keksimistä suurin osa kokeista oli tehty vakiovirralla. Potentiostaatin avulla pystyttiin kontrolloimaan tutkittavan näytteen potentiaalia tarkasti reaktioiden kuluttaman virran suuruudesta riippumatta. Hickling nimesi artikkelissaan vuonna 1942 laitteensa potentiostaatiksi, kuvasi tarkasti laitteen toimintaperiaatteen ja kytkentäkaavion tarvittavine putkineen sekä luetteli käyttökohteina virta-potentiaali-kuvaajien määrittämisen, metallien analyysin pelkistämällä tietyssä potentiaalissa ja rajavirrantiheyden määrittämisen [146]. Kuvassa 69 on esitetty katodiset polarisaatioajot platinalle rikkihappo- ja rikkihappo + kuparisulfaattiliuoksissa. Kuvan 69 mittauksissa kuvataan yhden reaktion käyttäytymistä toisin kuin aikaisemmissa mittauksissa, joissa oli jouduttu tyytymään usein epätarkkaan kahden reaktion samanaikaisen nopeuden mittaamiseen, esimerkiksi kuva 29 sivulla 98.

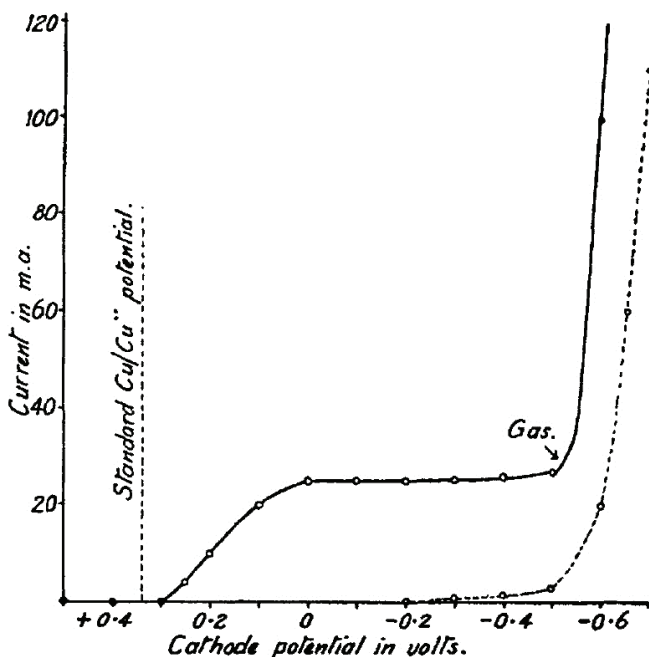


FIG. 3.

Kuva 69. Katodinen polarisaatiomittaus platinalle 1 N H_2SO_4 - (katkovii- va) ja 1 N H_2SO_4 + 0,1 M CuSO_4 -liuoksessa (ehjä viiva) [146].

Potentiostaatin yleistettyä tutkimusmenetelmiä kehitettiin lisää. Stern ja Geary kuvasivat Tafelin menetelmän uudelleen 1957, ja he kuvasivat myös polarisaatiovastusmenetelmän [149]. Menetelmä on standardoitu, esimerkiksi G 59 "Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements".

Ruostumattomien terästen pistekorroosion tutkimuksessa käytetty sykli- nen polarisaatiokäyrä kehitettiin Belgiassa CEBELCORissa 1960-luvun alussa, ja siitä kehitettiin rutiinitutkimuksen työkalu 1970-luvulla [290]. Tutkimusten perusteella luotiin pistekorroosio- ja suojapotentiaalin käsitteet, joita voidaan käyttää materiaalien korroosionkestävyyden arviointiin, vaikka niillä ei ole teoreettista perustaa. Menetelmä on standardoitu, esimerkiksi ASTM G 61 "Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys".

Sähkökemiallisia impedanssi- ja kapasitanssimittauksia on tehty 1920-luvulta alkaen biologisissa kohteissa. Tulosten tarkastelussa käytettyjen sijaiskytkentöjen idea keksittiin 1940-luvulla. Ensimmäiset anodisen liu- kenemisen tutkimukset tehtiin 1950-luvulla. Korroosiomittauksiin impedanssispektroskopiaa alettiin soveltaa 1960-luvulla. Erilaiset epälineaariset regressiomenetelmät tulosten käsittelyyn alkoivat kehittyä 1970-luvulla.

Sähkökemiallinen impedanssispektroskopia alkoi kehittyä voimakkaasti 1970-luvulla, kun kehitettiin taajuusvasteanalysaattori, jolla pystyttiin mittaamaan matalilla taajuuksilla aina 1 mHz:iin saakka. [361]

Sähkökemiallisen kohinan mahdollisuudet sähkökemiallisiin mittauksiin keksittiin 1960-luvulla. Kohinamittausten analyysimenetelmiä ja niiden sovittamista yhteen sähkökemiallisten ilmiöiden kanssa on kehitetty jatkuvasti 1970-luvulta alkaen. Korroosiotutkimuksissa kohinamittauksia on sovellettu muun muassa passiivikerrosten ja paikallisen korroosion tutkimuksiin 1980-luvulta alkaen ja pinnoitteisiin 1990-luvulta alkaen. [194]

Sähkökemiallisia mittausten menetelmiä on paljon. Käytännössä menetelmät ovat kuitenkin muunnelmia muutamasta perusmenetelmästä. Tavallisimpia menetelmiä ovat korroosio potentiaalien ja Pourbaix-diagrammien käyttö korroosiosysteemin alustavaan arviointiin, polarisaatioajot alustavaan arviointiin ja korroosionopeuden määrittämiseen, sykliset polarisaatioajot paikallisen korroosion määrittämiseen, polarisaatiovastuksen mittaaminen korroosionopeuden määrittämiseksi ja sähkökemiallinen impedanssispektroskopia kohteisiin, joihin tasavirtamittaukset eivät sovellu. Mittaukset voidaan tehdä myös käyttämällä erilaisia pyöriviä elektrodeja, kun tutkitaan virtauksen vaikutusta, rakonäytteillä rakokorroosion tutkimiseksi, kuormitetuilla näytteillä jännityskorroosion tutkimiseksi jne. [290]

5.8.4 Korroosiomittausten standardointi

American Society for Testing Materials (ASTM) aloitti ilmeisesti ensimmäisenä korroosioon liittyvien standardimenetelmien kehittämisen vuonna 1904. ASTM Committee U (1906 alkaen Committee A 5) keräsi kokemuksia siitä, voidaanko rautametallien korroosiota luonnollisissa ympäristöissä arvioida upottamalla näyte 20 % rikkihappoon tunnin ajaksi 15 °C lämpötilassa. Menetelmää perusteltiin sillä, että rautametallien korroosion oletettiin johtuvan aina vedynkehityksestä, ja erot metallien korroosionkestävyydestä johtuivat vain metallin puhtaudesta ja mikrorakenteesta [362]. Standarditestiä tästä ei kehittynyt.

Seuraava testimenetelmä oli ilmeisesti vuonna 1914 ilmastollisen korroosion arvioimiseen kehitetty suolasumutesti [348]. Pitkäaikaisten korroosiotutkimusten tarve oli kuitenkin niin suuri, että ASTM aloitti 1916 vakioidut ilmastollisen korroosion testit 26 kaupalliselle seokselle kolmessa erilaisessa ilmastorasituskohteessa [44]. Suolasumukoetta käytettiin jo 1920-luvulla pinnoitteiden testaukseen, ja 1930-luvulla sitä sovellettiin meri-ilmastoon simuloimiseen. Käytettävää liuosta ei ollut määritelty, ja se valittiin aina testikohteen mukaan. Vuonna 1928 Yhdysvalloissa National Bureau of Standards arvioi suolasumukokeen käyttökelpoisuutta sinkkipinnoitteiden korroosionkestävyyden arviointiin ja totesi, ettei kuvassa 70

kuvatulla laitteistolla ja testimenetelmällä ole juuri käyttöä [363]. Neutraali suolasumukoe ASTM B 117 "Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus" standardoitiin kuitenkin ensimmäisenä korroosiostandardina 1939. Liuokseksi kiinnitettiin 20 % NaCl-liuos, joka 1950-luvulla muutettiin 5 % liuokseksi [348].

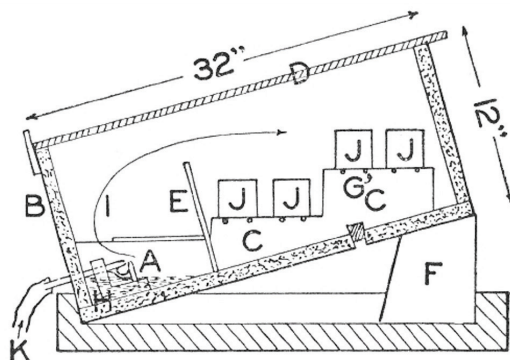


FIG. 4 (a).—Details of spray box

B, Alberene stone box; A, atomizer; H, corrosive solution; K, compressed air stream; E, baffle plates; I, course of spray; D, glass cover; J, specimens; F, support for box

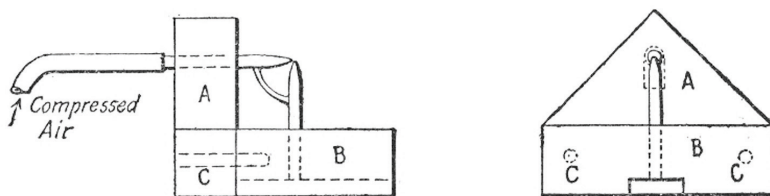


FIG. 4 (b).—Details of atomizer used in spray box (a)

The atomizer consists of two nipples, made from glass tubing and joined at right angles by a glass rib, and is mounted in an alberene stone frame. The corrosive solution is sucked up through the vertical nipple by the air stream. Parts A and B of the frame are fastened together with wooden plugs, C

Kuva 70. Suolasumulaite vuodelta 1928, ylhäällä kuvassa (a) kivilaatikosta ja lasikannesta rakennettu testikammio ja alhaalla kuvassa (b) paineilmalla toimiva sumutin [363].

Vuonna 1925 ASTM ehdotti standardikokeiden kehittämistä korroosiomittauksiin. Englannissa asiaa selvittivät G.D. Bengough ja U.R. Evans. Mahdollisista mittausmenetelmistä hylättiin potentiaalilla kiihdytetyt kokeet. Sen sijaan suositeltiin korroosiota aiheuttavan tekijän voimistamista korroasioympäristössä. Painohäviökokeita ei suositeltu, koska pahimpia korroosiovaurioita saivat aikaan paikallista korroosiota aiheuttavat anionit. Suositellussa menetelmässä materiaalit upotettiin osittain liuokseen ja seurattiin korroosion etenemistä. Tätä menetelmää pidettiin todenmukaisempaan kuin erilaisia tarkasti määriteltyjä koejärjestelyjä ja erityisesti parempaan kuin suolasumukoetta [347]. Tässä on muistettava, että 1920-luvulla suolasumukoetta ei ollut vielä standardoitu.

Ensimmäiset standardoidut korroosiokokeet painoutuivat ilmastollisen korroosion tutkimiseen. Standardoitua suolasumukoea ryhdyttiin muokkaamaan jo 1945 lisäämällä testiliuokseen etikkahappoa. Tällä pyrittiin toistamaan Detroitissa havaittuja autojen metallipinnoitettujen osien vaurioita. 1950-luvun alussa American Electroplaters' Society käynnisti tutkimushankkeen nimeltä Project 15, jossa pyrittiin kehittämään testimenetelmää autojen metallipinnoitetuille osille. Testejä tehtiin Detroitissa taksien katoilla olleissa näytetelineissä, ja Detroitissa kerättiin myös loska- ja sadevesinäytteitä. Jostakin syystä juuri Detroitissa autojen pinnoitettujen osien korrosio oli voimakkaampaa kuin useimmilla muilla paikkakunnilla, ja korrosio oli voimakkaampaa likakerroksen alla. Sekoittamalla kaoliiniin natrium-, ammonium-, rauta- ja kuparisuoloja saatiin tahna, joka kuvailian alla tapahtuvaa korroosiota. Tämä 80–90 % kosteudessa tehty Corrod-kote-testi tuotti 20 tunnissa vuoden korroosiorasituksen kromatuille kapaleille, ja menetelmä standardoitiin 1965 numerolla ASTM B 380. Kuparisuolojen lisäys suolasumukoeen liuokseen tuotti 16 tunnissa samanlaisen vaurion kuin Corrod-kote-testi 20 tunnissa. Kuparilla kiihdytetty CASS-testi standardoitiin 1965 numerolla ASTM B 368. [348]

Muitakin ilmastollisen korroosion testejä kehitettiin. Ensimmäisen kosteuskaapin maalikalvojen testaamiseen kehitti ilmeisesti V.M. Darsey vuonna 1938 [348,364]. W. Kesternich kehitti nimellään tunnetun rikkidioksidia käyttävän testin 1951 [348]. Kesternichin kokeessa näytteitä pidetään kosteuskaapissa, johon syötetään rikkidioksidia. Menetelmä kehitettiin happosateiden vaikutuksen tutkimiseen, ja se standardoitiin DIN-, ISO- ja ASTM-standardina.

INCO kehitti 1930-luvulla koejärjestelyn prosessissa tehtäviä painohäviökokeita varten. Menetelmä oli aluksi yrityksen sisäinen, mutta muutkin yritykset halusivat ajan mittaan toimia samalla tavalla. INCO:n koejärjestelyssä kuvattiin näytteiden koko ja muoto, rinnakkaisnäytteiden lukumäärä, tulosten analyysi painohäviönä pinta-alaa ja aikaa kohden sekä tarvittavat järjestelyt myös paikallisen korroosion tutkimiseen. INCO:n järjestely standardoitiin numerolla ASTM G 4 vuonna 1968 ja NACE TM-01 vuonna 1969. [348]

Eri korroosiomuodoille on kehitetty testausmenetelmiä sekä laadunvarmistukseen että materiaalien vertailuun. Ensimmäiset tietyn materiaalin ja tietyn korroosiomuodon testausmenetelmät ovat olleet ruostumattomien terästen raerajakorroosion havaitsemiseen kehitetyt rikkihappo-kuparisulfaatti- ja typpihappokokeet. Typpihappokoe standardoitiin Yhdysvalloissa 1943 numerolla ASTM A 262, mutta rikkihappo-kuparisulfaattikoe vasta 1955 [289]. Euroopassa taas käytettiin pääasiassa rikkihappo-kuparisulfaattikoea. Muita tietyille materiaalille ja korroosiomuodolle

kehitettyjä upotuskokeita ovat lujien alumiiniseosten hilseilykorroosiokokeet, ruostumattomien terästen upotuskokeet piste- ja rakokorroosion tutkimiseksi, alumiiniseosten raerajakorroosiokokeet, messinkien sinkinkatokokeet, jännityskorroosiokokeet kuparille ammoniakkihöyryssä, messingeille upotuskokeella, ruostumattomille teräksille ja NiCrFe-seoksille polytionihapossa tai kiehuvaan magnesiumkloridiliuoksessa jne. Näitä menetelmiä on kehitetty jatkuvasti 1960-luvulta alkaen. Ensimmäiset sähkökemialliset menetelmät standardoitiin 1960- ja 1970-luvun vaihteessa. Standardi ASTM G 3 vuodelta 1968 kuvasi yleisesti sähkökemiallisten mittausten suorittamista ja ASTM G 5 vuodelta 1971 anodisten polarisaatiokäyrien mittaamisen toistettavien tulosten saamiseksi. Myöhemmin on standardoitu esimerkiksi polarisaatiovastuksen mittausta, syklinen polarisaatiokäyrä pistekorroosioherkkyyden mittaamiseksi, galvaanisen korroosion ja galvaanisen sarjan mittausta, raerajakorroosion määrittäminen ja ruostumattomien terästen kriittisen pistekorroosiolämpötilan määrittäminen.

Korroosion standardoidut testausmenetelmät ovat alkaneet neutraalista suolasumukokeesta 1939. Tästä menetelmästä kehitettiin uusia versioita 1950- ja 1960-luvulla, koska se ei vastannut riittävän hyvin käyttökohteita. Muokattuja suolasumu- ja kosteuskaappikokeita on standardoitu 1960-luvulta alkaen. Useat standardimenetelmät ovat saaneet alkunsa jostakin hyväksi havaitusta käytännöstä, kuten esimerkiksi INCO:n testiräkki ja ruostumattoman teräksen raerajakorroosiokokeet. Standardoituja menetelmiä on paljon, ja esimerkiksi ASTM MNL 20 listaa seitsemältä pääosin yhdysvaltalaiselta järjestöltä yhteensä yli 430 standardia, ISO:lta 84 standardia ja IEC:ltä 12 standardia [365]. Korroosiokokeiden suorittamista näistä kuvaa yli 320 standardia. Eri maiden kansallisia standardeja luettelossa ei ole ja osa standardeista on lueteltu useampaan kertaan.

5.9 Korroosion seuranta

Korroosion seurannalla tai korroosiomonitoroinnilla tarkoitetaan jatkuvaa laitteiston tai rakenteen tilan seurantaa, jotta voitaisiin havaita mahdolliset muutokset korroosionopeuksissa tai arvioida kuinka paljon korroosiota on tapahtunut. Erityiskohteissa korroosiomonitorointia on sovellettu jo 1800- ja 1900-luvun vaihteesta käyttäen hyvinkin erilaisia menetelmiä. Höyrykattiloiden korroosiota on seurattu esimerkiksi katsomalla kattilan vedenkorkeuden mittaamiseen käytetyn vesilasin kautta veden väriä. Musta tai punainen vesi viittasi siihen, että kattilassa tapahtuu korroosiota, vaaleanharmaa, kellertävä tai kirkas vesi taas siihen, että korroosiota ei tapahdu [70]. Musta väri johtui ilmeisesti magnetiitin ja punainen hematiitin muodostumisesta raudan korroosiotuotteina.

Korroosiomonitoroinnin menetelmät voidaan jakaa fysikaalisiin mittauksiin, sähkökemiallisiin mittauksiin, ympäristön ominaisuuksien seurantaan sekä erilaisiin muihin menetelmiin. Menetelmät voidaan jakaa myös suoriin menetelmiin ja epäsuoriin menetelmiin. Suorissa menetelmissä mitataan korroosionopeutta tai sen aikaansaamia vaurioita, ja ne perustuvat muun muassa painohäviöön, sähkökemiallisiin mittauksiin, vastuksen muutokseen ja erilaisiin ainetta rikkomattomiin tarkastusmenetelmiin. Epäsuorissa mittauksissa seurataan korroosiopotentiaalia, korroosioympäristöä, inhibiittipitoisuutta, biosidin jäännöspitoisuutta yms. Ensimmäisiä epäsuoria mittauksia olivat ilmeisesti Bengough et al. 1930-luvulla kehittämät mittaustekniikat, joissa seurattiin muun muassa hapen kulumista suljetusta järjestelmästä, esimerkiksi [215]. Korroosiomonitorointi on vaikeampaa kuin muu prosessin seuranta, koska korroosiomuotoja voi olla samanaikaisesti useita, korroosion voi olla hyvin paikallista, yleisenkin korroosion nopeus voi vaihdella suuresti eikä yksikään menetelmä havaitse kaikkia mahdollisia korroosiotilanteita [290].

Painohäviönäytteitä käytetään korroosion seurannassa sekä yleisen että paikallisen korroosion mittaamiseen. Painohäviönäytteillä tehtävät mittaukset on kuvattu esimerkiksi standardeissa ASTM G 4 ja G 31. Painohäviökokeista tieto saadaan viiveellä, mutta tieto kuvaa todellista korroosiotilannetta. Painohäviökokeiden kesto aika tunneissa on yleiselle korroosiolle vähintään 50 jaettuna korroosionopeudella mm/vuosi (0.05 mm/vuosi vaatii 1000 tunnin kokeen) ja paikalliselle korroosiolle vähintään kolme kuukautta [366]. Painohäviökokeiden tuloksia täydennetään tarvittaessa muilla menetelmillä, joilla on nopeampi vaste korroosion muutoksiin. Näytteet voidaan valmistaa myös galvaanisen korroosion, rakokorroosion tai jännityskorroosion seurantaan, näytteisiin voidaan tehdä hitsisaumoja, ne voidaan herkistää raerajakorroosion tutkimiseksi jne. Painohäviökokeita käytetään myös esimerkiksi ilmaston syövyttävyyden seurantaan ja katodisen suojauksen toiminnan seurantaan.

Prosessilaitteistojen suunnittelussa käytetään usein korroosiovaraa, jolla tarkoitetaan ylimääräistä seinämänvahvuutta, joka saakin syöpyä suunnitellun käyttöajan aikana. Korroosiovaran kulumisen seuraamiseen käytettiin ennen rikkomattomien tarkastusmenetelmien kehittymistä niin sanottuja juorureikiä. Juorureikä oli pieni, halkaisijaltaan muutaman millimetrin reikä, joka porattiin ulkopuolelta korroosiovaran ulkoreunalle. Kun korroosio oli kuluttanut korroosiovaran pois, juorureikä alkoi vuotaa, mutta pieninä se oli helposti paikattavissa. Juorureikää ei tietenkään voitu käyttää vaarallisille aineille. Ultraäänipaksuusmittausten kehittyttyä juorureikien käytöstä luovuttiin 1960-luvulla.

Sähköisen vastuksen mittausta (Electric Resistance, ER) korroosionseurannassa tuli käyttöön 1950-luvulla [366]. Vastuslankamittaus on välimuoto painohäviökokeiden ja sähkökemiallisten mittausten välissä. Menetelmä perustuu siihen, että näytteen ohentuessa sen vastus kasvaa. ER-anturit toimivat hyvin yleiselle korroosiolle, ja niitä voidaan pitää tavallaan jatkuvatoimimisena painohäviönäytteenä. ER-anturi ei toimi oikein, jos sen pinnalle kertyy sähköä johtavia reaktiotuotekerroksia.

Kun korroosion sähkökemiallinen tausta hyväksyttiin ja korroosioilmiöiden mittaamiseen kehitettiin mittalaitteita 1940-luvulla, korroosion tutkimusmenetelmät kehittyivät ja niiden rinnalla myös korroosion monitorointimenetelmät. Korroosion monitoroinnissa käytetään passiivista seurantaa tai pieniä herätesignaaleja. 1950-luvun alussa ehdotettiin korroosiopotentiaalin seurannan käyttämistä monitorointiin [307]. Menetelmä perustuu suureen potentiaalieroon passivoituvan metallin aktiivi- ja passiivivälin välillä. Potentiaaliseuranta ei kerro mitään korroosionopeuksista, mutta se voi ilmaista suuret muutokset korroosioympäristön syövyttävyydessä. Potentiaalimittaus on standardoitu menetelmä esimerkiksi betonirakenteiden kunnan ja katodisen suojauksen seurannassa. Korroosiopotentiaaliseuranta edellyttää stabiilia referenssielektrodia.

Polarisaatiovastusmittauksen teorian kuvasivat Stern ja Geary 1957, mittaustekniikka esiteltiin 1958 ja ensimmäiset käytännön tulokset julkaistiin 1959. Tämän jälkeen menetelmää on käytetty sekä laboratoriotutkimuksissa että kenttämittauksissa [148]. Korroosionseurannassa polarisaatiovastusmittausta käytetään tyypillisesti vedenkäsittelytekniikan tai inhiiboinnin seurannassa. Menetelmän heikkouksia ovat, että se mittaa vain yleisen korroosion nopeutta, tulosten tulkinnassa oletetaan, että korroosiosysteemissä on vain yksi anodinen ja yksi katodinen reaktio, jotka eivät muutu, anturin oletetaan olevan jatkuvasti vakiotilassa, liuosvastus ei häiritse mittausta eikä anturin päälle kerro korroosiotuotteita [366]. Erilaisia polarisaatiokäyriä voidaan soveltaa korroosionopeuden mittaamiseen tai paikallisen korroosion tunnistamiseen.

Sähkökemiallinen kohina todettiin mahdolliseksi informaatiolähteeksi 1960-luvun lopulla, kun sitä aikaisemmin oli pidetty vain mittauksia häiritsevänä tekijänä [366]. Jännitekohinan mittausta alettiin soveltaa tutkimuksissa 1968, virtakohinaa 1972 ja kolmella elektrodilla mitattua samanaikaista jännite- ja virtakohinaa 1980-luvun lopulla [367]. Sähkökemiallisen kohinan käytössä merkittävä vaikeus on liittää yhteen mitatut signaalit korroosiomuotoihin ja korroosionopeuksiin.

Galvaanisen korroosion nopeuden mittaaminen on melko yksinkertainen menetelmä, jota voidaan soveltaa erilaisiin kohteisiin. Galvaanisen korroosion nopeus mitataan Zero Resistance Ammetry eli ZRA-menetelmällä,

ja muutokset kahden metallinäytteen välillä tapahtuvan korroosion nopeudessa tulkitaan muutoksiksi ympäristön syövyttävyydessä. ZRA-menetelmää on kokeiltu ilmastollisen korroosion seurantaan platina-sinkkiparilla jo 1950-luvulla ja sen jälkeen kiertovesijärjestelmissä, maaperässä, betoniraidoille, rakokorroosion tutkimiseen jne. [367] ZRA-menetelmän käyttö korroosion seurannassa perustuu sekapotentialiteorian hyödyntämiseen, jolloin joko anodisen tai katodisen reaktion voimistuminen havaitaan suurempana korroosiovirtana.

Painohäviönäytteitä ja vastaavia järjestelyjä on käytetty siitä saakka kun korroosiota on alettu tutkia käyttökohteissa, ensimmäisenä ilmeisesti Mallet'n tutkimukset [55-57]. Sähkökemialliset ja sähköiset mittaukset on kehitetty pääosin 1950-luvulla, ja kohinamittaus pari vuosikymmentä myöhemmin. Korroosioaurioiden seuranta on kehittynyt ainetta rikkomattomien tarkastusmenetelmien kehittyessä. Pelkällä korroosionopeuden mittaamisella ei nykyään katsota olevan suurta hyötyä laitteiston kestoajan kannalta. Korroosion seuranta on monimutkaisempaa kuin muu laitteiston kunnon seuranta, koska korroosiota voi tapahtua usealla eri mekanismilla, korroosionopeudet ja korroosiomekanismit voivat olla erilaisia eri kohdissa laitteistoa ja korroosionopeuden vaihtelut voivat olla suuria. Esimerkiksi valmistusprosesseissa korroosion seuranta on liitettävä yhteen muun prosessin valvonnan kanssa, jotta muutokset prosessin syövyttävyydessä havaittaisiin ja ehdittäisiin korjata ajoissa.

6 Teknologisia tarinoita

Korroosionestotekniikassa on usein käynyt niin, että jotakin tiettyä ongelmaa käsiteltäessä ongelman ratkaisu on vienyt teoreettista osaamista eteenpäin. Näitä tapauksia on kuvattu 1800-luvulta alkaen, ja moni niistä perustuu jonkin teknisen ratkaisun epäonnistumiseen. O.W. Siebert kuvaa kahdessa artikkelissaan korroosioneston epäonnistumisista erityisen paljon tapauksia liittyen materiaalien liitoksiin ja galvaaniseen korroosioon, pintakäsittelyjen epäonnistumiseen, katodiseen suojaukseen ja jännityskorroosioon [368,369]. Siebert esittää myös useita tapauksia, joissa korroosioneston onnistumisen tai epäonnistumisen syynä on ollut se, että kaikkia tilanteeseen vaikuttavia tekijöitä ei otettu huomioon. Esimerkkitaapauksia ovat muun muassa ruostumaton teräs, joka kesti rikkihapossa passivoivan tyypihappojäämän ansiosta, titaani, joka syöpyi passivoivan liuenneen rautaepäpuhtauden puuttuessa, ja Monel, joka syöpyi pelkistäväksi tarkoitettussa rikkihapossa liuenneiden kupariepäpuhtauksien takia.

6.1 Metallivuoratut pohjat laivoissa

1700- ja 1800-luvulla laivojen pohjien pinnoitus metallilla toi esille galvaanisen korroosion riskin, ja ongelman ratkaisun etsiminen tuotti vuorostaan uhrautuvilla anodeilla toteutetun katodisen suojauksen. Puisten laivanrunkojen suojaamiseen on käytetty metallivuorausta antiikin ajoista saakka. Metallivuorauksen tehtävä oli torjua puuta tuhoavat laivamadot ja estää kasvuston tarttuminen. Ensimmäinen käytetty metalli oli lyijy. Esimerkiksi espanjalaiset sotalaivat vuorattiin 1500-luvulta alkaen. Englannissa kokeiltiin lyijyvuorausta 1600-luvun lopulta alkaen, mutta koska lyijy ja lyijylevyjen kiinnitykseen käytetyt kuparinaulat aiheuttivat korroosio-ongelmia vedenalaisissa rautaosissa, lyijyn käytöstä luovuttiin ja palattiin uhrautuvaan puuvuoraukseen [38,52]. Englannin laivasto kokeili laivojen kölien kuparivuorausta 1750-luvun lopulla ja vuorasi kokeeksi 32-tykkisen fregatti *Alarmin* pohjan kokonaan kuparilevyillä vuonna 1758. Kuparin esti kasvuston muodostumisen, mutta huonoina kokemuksina todettiin kuparilevyjen irtoaminen, kuparin kuluminen sekä rautaosien korroosio, kun ne olivat kiinni kuparissa. Galvaaninen korroosio oli siis taas ongelmana.

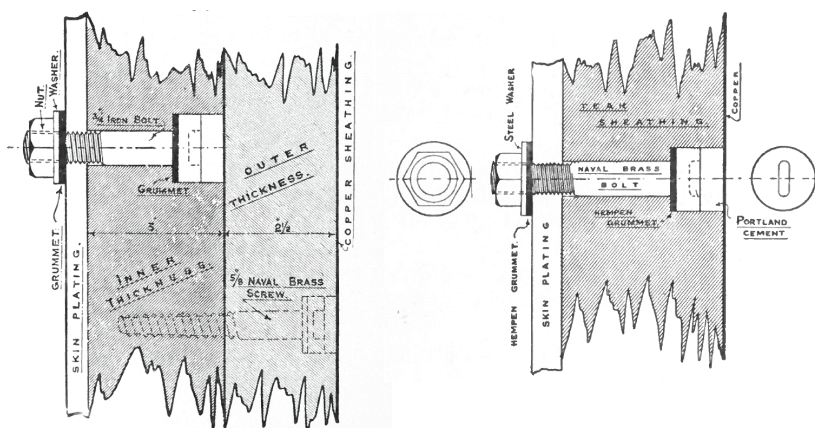
Korroosio-ongelmien ratkaisuksi esitettiin paksumpia kuparilevyjä, kuparin sähköistä eristämistä rautaosista sekä kuparilevyjen kiinnittämistä pelkästään kuparinauloilla [39]. Sähköinen eristäminen saattoi tulla esille siksi, että osa rautanauloista ei ollutkaan syöpynyt, koska kuparin ja raudan kontakti oli estynyt kuparin pakkauspaperin takia [370]. Ratkaisumalli perustui siis nykyisinkin käytössä oleviin ohjeisiin eri metallien sähköisestä eristämisestä toisistaan ja jalousasteeltaan mahdollisimman samanlaisten metallien käytöstä kun ne koskettavat toisiinsa.

Vaikka kuparivuorauksella saatiin estettyä kasvustoa laivan pohjassa, kuparilevyjen korroosio käytön aikana oli ongelma, sillä se aiheutti suuria kustannuksia Englannin Kuninkaalliselle laivastolle. Vuonna 1823 laivasto otti yhteyttä The Royal Societyyn ongelman ratkaisemiseksi. Sir Humphry Davy selvitti kuparin korroosiota ja sen estämistä vuosina 1823–1825 [203–205]. Davy osoitti, että kuparin korroosio ei johtunut kuparin epäpuhtauksista, vaan meriveden suorasta vaikutuksesta kupariin. Davyn ratkaisu oli käyttää sinkki-, tina- tai rautakappaletta suojaamaan kuparia. Kuninkaallinen laivasto otti käyttöön ratkaisun, jossa raudalla suojattiin kuparia. Rautaa käytettiin 1/250-osa kuparin pinta-alasta. Koska kupari ei enää syöpynyt, runkojen kasvusto-ongelma palasi takaisin. Kaikissa aluksissa ongelmia ei esiintynyt, mutta yleensä joko pohjaan tarttui kasvustoa tai kuparivuoraus kului liian nopeasti. Lopulta hyväksyttiin, että kuparivuoraus on kulutustavaraa ja että kuparin syöpyminen on pienempi ongelma kuin kasvuston aiheuttama hidastuminen ja laivamatojen tuhoamat rungot [39].

Laivojen runkojen kuparoinnista sai alkunsa myös eräs yleisistä kupariseoksista. Vuonna 1832 G.F. Muntz sai patentin seokselle, jossa oli 60 % kuparia, 40 % sinkkiä ja hieman rautaa tai lyijyä. Tämä seos oli kolmanneksen halvempi kuin kupari, mutta se toimi yhtä hyvin kasvuston estäjänä. Muntz-metalli oli myös lujempaa kuin seostamaton kupari. Muntz-metalliin lisättiin myöhemmin hieman tinaa, jolloin saatiin niin sanottu laivastomessinki (naval brass), jolla oli parempi korroosionkestävyys.

Rauta- ja teräslaivojen käyttöönotto toi uusia ongelmia, koska kupari rautarunkoon kiinnitettynä sai aikaan koko rungon korroosiota. Rautalaivojen korroosionkestävyys ei ollut muutenkaan hyvä, ja pessimististen 1800-luvun puolivälin arvioiden mukaan Englannin tai Ranskan sotalaivasto olisi uusittava viiden vuoden välein [52]. Kuparivuorattu teräslaiva saattoi syöpyä puhki muutamassa kuukaudessa. Kuparivuorausta yritettiin eristää sähköisesti raudasta eri keinoin, mutta mikään niistä ei toiminut. Kuparin ja raudan liittäminen johti raudan korroosioon, jolloin kupari oli katodisesti suojattu, se ei enää liuennut eikä estänyt kasvuston tarttumista [52]. Sinkkiverhoilua kokeiltiin myös kuparin sijaan kasvuston estämiseksi, mutta sinkki oli usein liian haurasta ja mureni ja syöpyi pois niin nopeasti,

ettei siitä ollut hyötyä [39]. Kuumasinkitys esti kyllä teräksen korroosion, mutta ei kasvuston tarttumista. Raudan ja kuparin välisen galvaanisen korroosion estämiseksi ehdotettiin kaikkea ehdottoman vesitiiviistä pultti-liitoksesta paperiin, huopaan ja neljän-viiden tuuman tiikkikerrokseen. Teräsrungon päälle rakennettua tiikkiä ja kuparointia käytettiin varsinkin sotalaivoissa, joiden asemapaikka oli kaukana telakointimahdollisuuksista, kuva 71 [268]. Tiikkikerrosten ongelmana oli, että vesi tunkeutui niiden sisälle ja sai aikaan pulttien, ruuvien ja rungon korroosiota. Kuparipinnoituksesta luovuttiin 1900-luvun alussa, ja kasvuston estämiseen ryhdyttiin käyttämään maalausta [39].

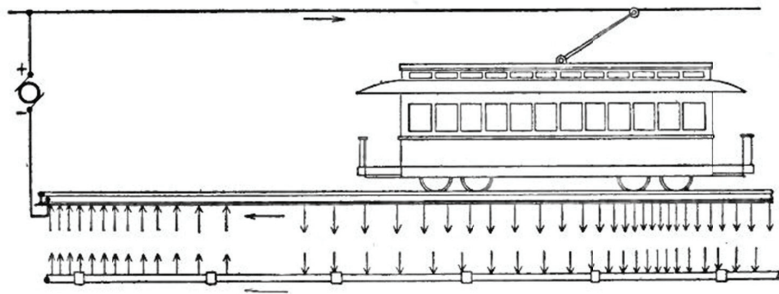


Kuva 71. Teräslaivan kuparointia varten rakennettujen tiikkivuorausten toteutustapoja 1800- ja 1900-luvun vaihteesta. Vasemmalla on kaksikerrosrakenne, jossa sisempi kerros kiinnitetään rautapultilla runkoon ja ulompi messinkiruuvilla sisempään. Oikealla on yksikerrosrakenne, jossa tiikki kiinnitetään messinkipultilla runkoon [268].

Laivan rungon metallipinnoitusta käytetään edelleen erikoiskohteissa. Esimerkiksi 1980-luvulla rakennetuissa suomalaisissa Kontio-luokan jäänmurtajissa on ruostumattomalla teräksellä pinnoitettu vesirajan alue. Pinnoite on valmistettu räjäytyspinnoittamalla rungon teräslevyihin, ja pinnoitteen tarkoitus on toimia tasaisena ja liukkaana pinnoitteena jäissä, missä maalipinnoite kului nopeasti pois. Kupronikkelillä pinnoitettua terästä on käytetty muutamassa pienessä aluksessa 1970–1990-luvuilla. Näissä on ollut tyypillisesti 6–7 mm paksu teräs ja sen päällä 2 mm CuNi10-kupronikkelikerros. Kupronikkeli on kokemusten mukaan estänyt hyvin kasvuston tarttumisen, eikä se ole alkuhankaluuksien jälkeen ilmeisesti aiheuttanut merkittäviä galvaanisen korroosion ongelmia [371].

6.2 Hajavirtakorroosio

Hajavirtakorroosiota havaittiin maaperässä kulkevissa vesi- ja kaasuputkissa, kun kaupunkeihin alettiin rakentaa tasavirralla toimineita raitiolinjoja. Ensimmäiset havainnot hajavirtojen aiheuttamasta korroosiosta tulivat Yhdysvalloista 1800-luvun lopulla. Vuonna 1887 Brooklynissä syöpyivät rautaiset vesi- ja kaasuputket ja vuonna 1891 Bostonissa puhelinkaapeleiden lyijyvaipat. Tutkimuksissa havaittiin, että vaurioalueilla oli raitiokiskojen aiheuttamia voimakkaita sähkökenttiä [5]. Putkien ja raitiokiskojen välillä saattoi olla volttien, toisinaan jopa kymmenien volttien jännitteitä, ja paksuseinämäisetkin putket olivat lopussa parissa-kolmessa vuodessa [47]. Kuvassa 72 on esitetty kuinka tasavirralla toimivassa järjestelmässä paluujohtona käytetty kiskotus saa aikaan putkilinjojen korroosion. Jos kiskotus ei ole kunnolla eristetty maasta, osa virrasta karkaa maaperään. Virta seuraavaksi maaperässä pienintä vastusta. Jos virran aikaansaamassa sähkökentässä kulkee putkistoja, ne polarisoituvat paikoitellen katodisiksi ja paikoitellen anodisiksi. Korroosion esitettiin tapahtuvan matkalla, joka ulottui raitiolinjaa syöttävästä generaattorista 30–40 %:iin linjan pituudesta [372]. Virran karkaaminen kiskosta maaperään sai aikaan myös kiskojen korroosiota, mutta tätä ei pidetty niin suurena ongelmana kuin putkistojen korroosiota. Kiskojen syöpyminen voitiin havaita, mutta putket olivat piilossa maaperässä eivätkä yleensä syöpyneet samassa paikassa kuin kiskot.



Kuva 72. Raitiolinjan aiheuttama hajavirtakorroosio [372].

Hajavirrat saivat aikaan vaurioita muuallakin kuin maahan kaivetuissa vesi- ja kaasuputkistoissa. Lyijyllä pinnoitetut kaapelit syöpyivät samalla tavalla kuin valurauta- ja teräsputket. Rakennusten teräspaalutukset, siltöjen perustukset ja muut pienellä alueella olevat rakenteet kärsivät myös hajavirtojen aiheuttamasta korroosiosta. Kuvassa 73 on raitiotien siltakaari, jossa on tapahtunut hajavirtakorroosiolle tyypillistä pistemäistä syöpymää. Sillan kummankin pään kumpikin kaari oli syöpyneet samalla tavalla.



FIG. 81.—Electrolysis of a steel bridge truss.

Kuva 73. Teräksisen raitiotiesillan hajavirtakorroosiota [47].

Hajavirtakorroosion estämiseksi maaperässä oli periaatteessa kolme menetelmää: Potentiaalikenttien pienentäminen, anodisten alueiden vähentäminen sekä virtojen ohjaus niin, että korroosiosta kärsivästä rakenteesta saatiin katodinen maaperään nähden [37,44]. Esimerkiksi raitioiteille suositeltiin paluujohtona käytettyjen kiskojen ja kiskojen liitoksien ominaisvastuksen pienentämistä, radan rakentamista eristävän pohjarakenteen päälle, ratapölkkyjen käsittelyä kreosootilla tms. johtokyvyn pienentämiseksi, virransyöttöpisteiden rakentamista pienillä välimatkoilla ja koko tasavirtajärjestelmän vaihtamista vaihtovirtajärjestelmään. Maaperässä kulkeville putkille ja kaapeleille suositeltiin asentamista eristettyihin kaivantoihin tai putkikanaviin sekä eristävien pinnoitteiden käyttöä.

Saksassa hajavirtakorroosion ratkaisuksi esitettiin raitiokiskojen eristäminen maasta mahdollisuuksien mukaan, mahdollisimman pienivastuksisen kiskojärjestelmän toteutus ja mahdollisimman suurivastuksisten putkistojen toteutus liitosten avulla [372]. Yhdysvalloissa raitiolinjojen aiheuttamien korroosio-ongelmien ratkaisuun tarvittiin lainsäädäntöä, jolla kiellettiin vesi- ja sähkölinjojen käyttäminen paluulinjoina sekä raitiolinjojen generaattorien maadoittaminen [47]. Raitioteiden aiheuttamat ongelmat poistuivat, kun tasavirtajärjestelmistä siirryttiin vaihtovirtajärjestelmiin.

Omanlaisensa sähkövirtojen aiheuttama korroosio-ongelma muodostui laivoihin, joissa laitteiden vaatima virta saattoi huonojen eristysten ja liian pieniksi mitoitettujen paluujohtojen takia purkautua väärissä paikoissa.

Ongelma oli erityisen suuri sotalaivoissa, joissa virrat saattoivat olla hetkelisesti suuria. Esimerkkinä mainitaan 1895 vesille laskettu yhdysvaltalainen risteilijä *Brooklyn*, jossa karilleajon jälkeisessä tarkastuksessa havaittiin kaksoispohjan sisemmän rakenteen syöpyneen paikoitellen kokonaan pois vajaassa kymmenessä vuodessa, ja ihmettelyn aihe oli, että alus oli yleensä kestänyt karilleajon hajoamatta palasiksi [47]. *Brooklyn* oli ensimmäinen Yhdysvalloissa suunniteltu ja rakennettu sotalaiva, jossa oli käytetty runsaasti sähkölaitteita, muun muassa tykkitornien liikuttamiseen.

Vaihtovirtajärjestelmät eivät aiheuta yhtä voimakasta korroosiota kuin tasavirtajärjestelmät. Normaali 50 Hz tai 60 Hz vaihtojännitteen aiheuttama korroosio voi olla vain sadasosa yhtä suuren tasajännitteen aiheuttamasta korroosiosta. Mitä pienempi on vaihtojännitteen taajuus, sitä voimakkaampaa korroosiota se voi aiheuttaa. Erilaiset metallin pinnalle muodostuneet reaktiotuotekerrokset voivat toimia tasasuuntaajina lisäten vaihtojännitteen korroosiota aiheuttavaa vaikutusta. 1960- ja 1970-luvulla tehtyjen tutkimusten perusteella ongelmaa voi esiintyä passiivoituvilla metalleilla, ja silloin passiivikerros tuhoutuu katodisen vaiheen aikana. Jos passiivikerros ei ehdi uusiutua anodisen vaiheen aikana, korroosio voi olla yhtä nopeaa kuin aktiivitulassa. [35]

Hajavirtakorroosio maaperässä on edelleen satunnainen ongelma, koska tiiviisti rakennetuissa ympäristöissä on voimavirtalinjoja, maadoituksia, katodisesti suojattuja rakenteita yms. Paikallista hajavirtakorroosiota voidaan saada aikaan väärin kytketyillä hitsauslaitteilla. Hajavirtakorroosiota voi esiintyä myös teollisuudessa, jossa käytetään suuria sähkömoottoreita tai elektrolyysiprosesseja. Oma erikoistapauksensa on Maan magneettikentän muutokset, jotka voivat indusoida hajavirtoja putkilinjoihin [373].

6.3 Jännityskorroosion yllätykset

Jännityskorroosio aiheutti tai oli osana kahdessa merkittävässä teknologiassa ongelmassa, jotka ovat saaneet oman nimensäkin. Lipeähauraus ("caustic embrittlement"), eli teräksisten höyrykattiloiden emäksisten olosuhteiden aiheuttama jännityskorroosio, oli yksi syy kattiloiden räjähdyksiin 1800-luvulla ja 1900-luvun alussa. Varastorepeäminen ("season cracking"), eli messinkisten kappaleiden jännityskorroosio varastoinnin aikana, havaittiin 1800-luvun loppupuolella Intiassa hylsyjen repeäminä monsuunikauden aikana ja 1900-luvun alussa Englannissa höyrykoneiden lauhduttimen putkissa asentamisen ja käyttöönoton välillä. Termistä "season cracking" on eri selityksiä, muun muassa koska ongelma esiintyi tiettyyn aikaan vuodesta, koska se ilmestyi vasta pidemmän ajan kuluttua tai koska messinkitangoissa vauriot muistuttivat varastoituun puuhun tulevia

halkeamia [35,374]. Lipeähaurauden ja varastorepeämisen lisäksi Duralumin-seoksissa (AlCuZn) havaittiin 1910-luvulla murtumia muokkauksen ja hehkutuksen jälkeen. Sähkökaapeliin lyijyvaipoissa havaittiin 1900-luvun alussa raerajoja pitkin eteneviä murtumia, joita ei yleensä ole lyijyn kaltaisessa pehmeässä materiaalissa. Kaikkiin näihin tapauksiin liittyen oli todettu, että tavallisissa testeissä metallit käyttäytyivät sitkeästi, ja murtumat etenivät rakeiden läpi. Syövyttävässä ympäristössä vetojännityksessä olleet metallit murtuivat hauraasti, ja murtumat etenivät raerajoja pitkin [296].

Höyrykattiloiden räjähdysä alettiin dokumentoida 1860-luvulla. Suurin osa vauriotapauksista johtui varmasti heikkolaatuisista materiaaleista ja valmistusmenetelmistä, mutta jo 1905 esitettiin, että korroosiollakin on vaikutusta [293]. Lipeähauraus esiintyi liitoksissa ja erityisesti niittien reikien kohdalla, ja se sai nimensä siitä, että vaurioalueilta löytyi analyyseissä korkeita lipeäpitoisuuksia. Lipeähaurautta alettiin tutkia 1910-luvulla. Andrew esitti 1914, että teräksen haurastuminen väkevässä lipeäliuoksessa johtuu vedyn tunkeutumisesta teräkseen [375]. Teräs alkaa syöpyä noin 20 %:ssa lipeäliuoksessa vetyä kehittäen, ja höyrykattiloiden korkeassa lämpötilassa korroosio alkaa edetä jo 8 %:ssa liuoksessa [44]. Yli 100 °C lämpötiloissa vety keräytyy raerajoille heikentäen metallia. Vedyn vaikutus osoitettiin 1920-luvulla laboratoriokokeilla, joissa haurausilmiöt saatiin poistettua hapettimen lisäyksellä, emäksien saostamisella tai hehkuttamalla vety pois [293]. Vuonna 1926 esitettiin, että terästä suojaa ohut magnetiittikerros [293]. Korroosio alkoi, jos jännitykset olivat niin suuria, että magnetiittikerros vaurioitui. Pientenkin happipitoisuuksien havaittiin saavan aikaan konsentraatiokennoja ja kiihdyttävän korroosiota raoissa.

Lipeähaurauden estämiseksi kehitettiin ratkaisuja jo ennen kuin sen syyt olivat selvillä. Höyrykattiloille määrättiin lakisääteinen suunnitelmien ja valmistusmenetelmien tarkistus, kattiloille määrättiin säännöllinen katsastus ja rakenteissa edellytettiin merkittävää ylimitoitusta ainesvahvuuksien suhteen. Lipeähauraus saatiin poistettua vedenkäsittelyllä. Rakenteen heikot kohdat, eli saumojen raot ja jäännösjännitykset, poistuivat kun hitsaus yleistyi [44].

1940-luvulla kattiloiden käyttöpaineen kasvaessa lipeähaurauteen ja yleisemminkin höyrykattiloiden haurausilmiöihin kiinnitettiin taas huomiota, ja tutkimuksia varten kehitettiin erityinen näytteenpidin, kuva 74. Näytteenpitimessä teräsnäyte on kiinnitetty höyryputken tai vastaavaan niin, että putkessa olevasta reiästä virtaava höyry kulkee putken ja näytteen välistä hyvin kapeassa raossa. Näyte on taivutettu jännitysten tuottamiseksi, ja kapea rako saa aikaan höyryssä olevien liuenneiden aineiden rikastumisen rakoon. Mikäli kattilavesi on koostumukseltaan jännityskorroosiota aiheuttavaa, näytteeseen tulee ajan mittaan murtumia.

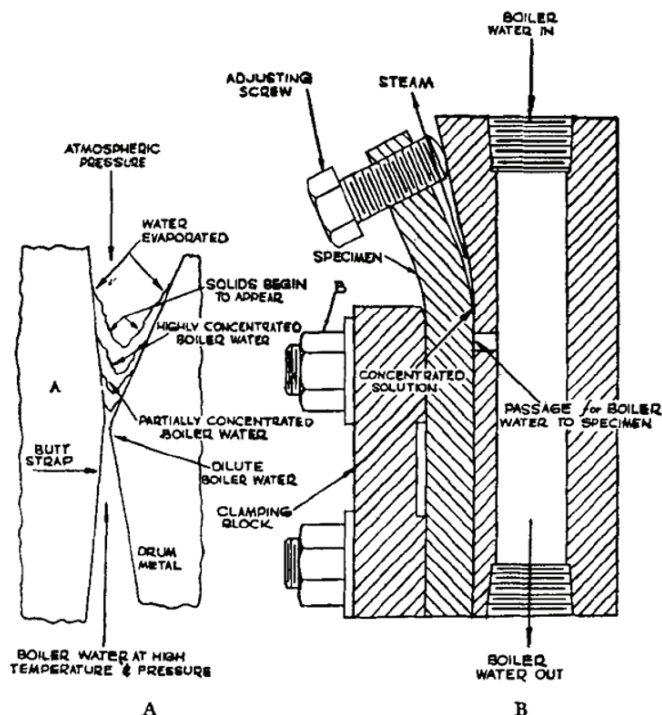


Fig. 3.—(A) Greatly magnified diagram of a leak, showing concentration mechanism that detector duplicates. (B) Details of embrittlement detector and its mode of operation.

Kuva 74. Höyrykattiloissa esiintyvän lipeähaurauden testaamiseen 1940-luvulla kehitetty näyteratkaisu [376].

Höyrykattiloiden lipeähaurausmurtumien tapaiset ongelmat palasivat takaisin taas kerran 1980-luvulla. Tällöin kohteena olivat sellunkeitTIMET. Sekä seostamattomilla että ruostumattomilla teräksillä voi esiintyä jännityskorroosiota emäksisissä olosuhteissa. Jatkuvatoimisissa keittimissä oli havaittu ainakin seitsemässä tapauksessa korroosio-ongelmia 1960- ja 1970-luvulla [377]. Teräksestä valmistetussa jatkuvatoimisessa sellunkeitTIMESSÄ tapahtui syyskuussa 1980 Pine Hillissä Alabamassa jännityskorroosion aiheuttama vaurio, jossa keittimen yläosa irtosi, koska murtumien heikentämät hitsisaumat eivät kestäneet keittimen painetta. Keitin korjattiin uusimalla 15 metriä sen yläosaa sekä hehkuttamalla hitsisaumat jännitysten poistamiseksi. Keitin oli käytössä neljän kuukauden kuluttua vauriosta [377]. Eri puolilla maailmaa tehdyissä tarkastuksissa murtumia havaittiin useissa vastaavanlaisissa keittimissä, mutta varmuudella jännityskorroosion aiheuttamat murtumat olivat harvinaisia. Jotta jännityskorroosiota voisi tapahtua, tarvitaan riittävän korkea lipeäpitoisuus ja lämpötila, riittävä paine, lämpökäsittelmättömät hitsit ja varsin kapea korroosiopotentiaalalue aktiivi- ja passiivitilan välissä riittävän pitkän aikaa [337,378,379].

Seostamattomilla teräksillä esiintyi 1900-luvun alkupuolelta lähtien toinenkin merkittävä jännityskorroosio-ongelma, eli jännityskorroosio nitraatteja sisältävissä liuoksissa. J.A. Jones kuvaa artikkelissaan vuodelta 1921 ammoniumnitraatin valmistuksessa esiintyneitä vaurioita niittien alueilla ja taivutetuissa osissa, joihin oli jäänyt jäännösjännityksiä. Laboratoriokokeissa yli 100 °C lämpötiloissa näytteet murtuivat kalsium- ja ammoniumnitraattiliuoksissa muutamassa päivässä [380]. Nitraattien aiheuttamaa jännityskorroosiota havaittiin myös ilmastorasituksessa. Esimerkiksi Portsmouthissa, Ohiossa riippusillan vajereissa todettiin vuonna 1940 vaurioita ankkurien lähellä hieman yli kymmenen vuoden käytön jälkeen. Nitraattien epäiltiin huuhtoutuneen sadeveden mukana ympäröivästä maasta, ja vauriot saatiin toistettua muutamassa kuukaudessa 0,01 N nitraattiliuoksissa [381]. Kuuma nitraatteja sisältävä liuos johti osaltaan Iso-Britannian toiseksi suurimpaan rauhan aikana tapahtuneeseen räjähdykseen. Flixborough'n kaprolaktaamia valmistava tehdas räjähti 1.6.1974, kun sykloheksaania pääsi ilmaan reaktoreita yhdistäneen putken murtuessa. Putki oli asennettu väliaikaisena ratkaisuna kuuden reaktorin sarjaan reaktorin numero viisi ohittamiseen. Reaktorit oli rakennettu seostamattomasta teräksestä ja vuorattu sisäpuolelta ruostumattomalla teräksellä. Reaktorin numero viisi taas oli otettu pois käytöstä korjauksen ajaksi, koska kolme kuukautta aikaisemmin hätäjähdytyksessä käytetty nitraatteja sisältänyt vesi oli aiheuttanut siihen murtumia [290].

Messinkien varastorepeämistä esiintyi esineissä, jotka oli valmistettu syvävetämällä. 1906 dokumentoitiin Englannissa vedettyjen lauhdutinputkien repeäminen varastoinnin aikana, kuva 75. 1910-luvulla dokumentoitiin Yhdysvalloissa erilaisista kupariseoksista valmistettujen pulttien repeämiä varastoinnin aikana. Näissä tapauksissa jännitysten täytyi olla valmistuksen aikana tulleet jäännösjännityksiä [293]. Ensimmäisen maailmansodan aikana messinkien jännityskorroosiota havaittiin Iso-Britanniassa eri valmistajien toimittamissa messinkitangoissa, usein vielä niin, että koko tietty erä oli viallinen. Vastaanottotarkastuksissa palautettiin aina tangot, joiden pinnassa havaittiin murtumia, mutta kyseisen erän hyväksyttiin kuitenkin tankoihin saattoi tulla ajan mittaan murtumia [382]. Jännityskorroosiota saattoi esiintyä kaikilla messingin eri mikrorakenteilla. Jännityskorroosio oli sitä todennäköisempää, mitä enemmän seoksessa oli sinkkiä.

Varastorepeämisen syitä tutkittiin Iso-Britanniassa 1910- ja 1920-luvuilla. Aluksi varastorepeämistä pidettiin mekaanisena murtumana, jota ympäristö kiihdyttää. Jännityskorroosion todettiin jo 1920-luvulla aiheutuvan lähes aina ympäristössä olevasta ammoniakista tai jostakin ammoniakkipitoisesta yhdisteestä, kuten amiineista [293,374]. Korroosion mahdollinen osuus tuli esille 1910-luvulla. Iso-Britanniassa korroosion vaikutuksesta ei päästy

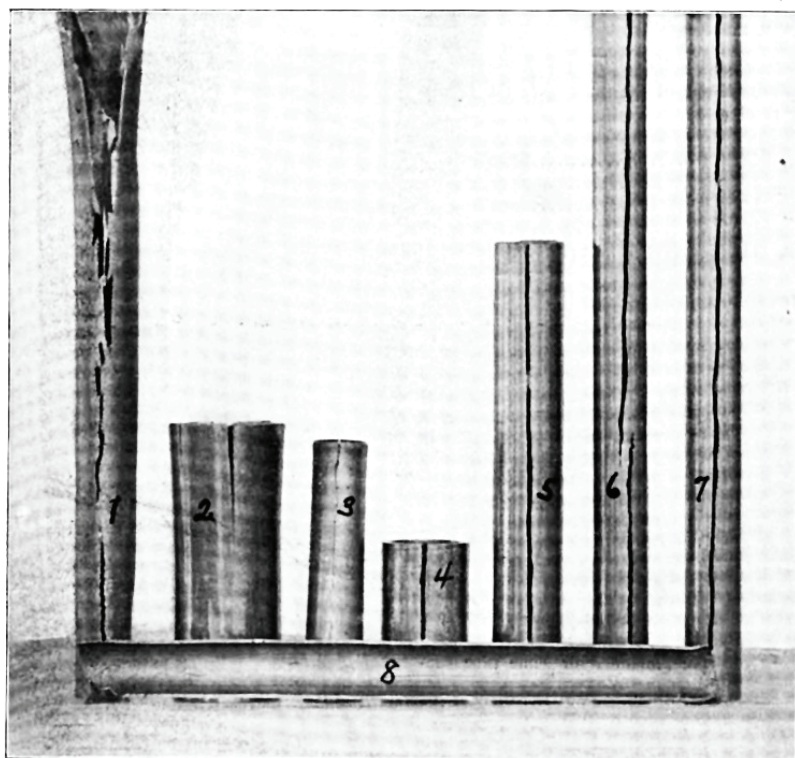


Fig.1. Various Samples of Season-Cracked Seamless Tubing.

Kuva 75. Kupariseoksista valmistettujen lauhdutinputkien jännityskorroosiomurtumia [383].

yksimielisyyteen, mutta Yhdysvalloissa korroosion osuutta pidettiin niin selvänä, että termi "season cracking" korvattiin termillä "corrosion cracking" 1910-luvun lopulla. Kun 1940 oltiin vihdoinkin yksimielisiä siitä, että murtuminen on sähkökemiallisen korroosion ja jännityksen yhdessä aikaansaamaa, päädyttiin termiin "stress corrosion cracking" [293]. Tutkimusten perusteella kyettiin osoittamaan, että voimakkaasti muokatun messingin taipumus jännityskorroosioon voidaan poistaa hehkuttamalla muokattu esine kohtalaisen matalassa 250 °C lämpötilassa, mikä poistaa jäännösjännitykset [384,385].

Uusien materiaalien tullessa käyttöön havaittiin uusia jännityskorroosioilmiöitäkin. Duralumin-seoksissa havaittiin lentokoneissa 1920-luvulla murtumia, joita kuvattiin termillä "true intercrystalline corrosion" [386]. Termillä tarkoitettiin jännityksen ja korroosion yhdessä aikaansaamia vauriota. Duralumin-seosten jännityskorroosiota pidettiin sekä lentokoneiden että ilmalaivojen rakenteiden kannalta vaarallisena, koska sitä ei voitu estää maalaamalla. Ratkaisuksi kehitettiin anodisointi sekä Alclad-materiaali, jossa lujan alumiiniseoksen päälle on valssattu ohut kerros seostamatonta alumiinia korroosiosuojaksi.

Austeniittisia ruostumattomia teräksiä pidettiin aluksi immuuneina jännityskorroosiolle. Austeniittisten ruostumattomien terästen jännityskorroosiotapauksia tuli kuitenkin esille satunnaisesti 1930-luvulla. Vuonna 1939 raportoitiin jännityskorroosiosta paineen alla vesipitoisessa kloorietaanissa, ja korroosion aiheuttajaksi mainittiin kloridi [293]. 1940-luvun puolivälissä austeniittisten ruostumattomien terästen jännityskorroosion kloridiliuoksissa todettiin olevan yleistä, ja jännityskorroosion mekanismeja ja menetelmiä sen estämiseksi testattiin erilaisissa liuoksissa ja erilaisilla kuormitustavoilla [293,381]. Testimenetelmäksi valittiin upotuskoe väkevässä kiehuvaassa magnesiumkloridiliuoksessa. 1950-luvulla tavanomaisten austeniittisten ruostumattomien terästen jännityskorroosiosta oli tullut merkittävä ongelma varsinkin kemianteollisuudessa. Yhdysvalloissa E.I. duPont de Nemours & Co. tilastoi vuosina 1968–1971 korroosiovauriotapauksia, ja jännityskorroosio oli toiseksi yleisin syy heti yleisen korroosion jälkeen [387]. Tilanne oli sama saksalaisen BASF:n tilastoissa, mutta Saksassa petrokemian teollisuudessa sekä Japanissa jännityskorroosio ja vetyhauraus olivat yleisin vaurion syy.

Ruostumattomien terästen jännityskorroosionkestävyyden on todettu riippuvan koostumuksesta. 1950-luvulla H.R. Copson määritteli nikkelin vaikutuksen rasittaan kiillotettuja lankoja kiehuvaassa 150 °C ja 42 p-% MgCl_2 -liuoksessa katkeamiseen saakka. FeNiCr-seoksista austeniittiset, martensiittiset ja erkautuskarkaistut seokset voivat kärsiä jännityskorroosiosta, jos niiden koostumus tai lämpökäsittely on jännityskorroosiolle alttiilla alueella. Speidel määritteli jännityskorroosiointensiteetin K_{ISCC} eri nikkelipitoisuuksilla ja päätyi samanlaiseen johtopäätökseen kuin Copson. Austeniittisten terästen kestävyden minimikohta on juuri niillä nikkelipitoisuuksilla, joita käytetään tavallisimmissa ruostumattomissa teräksissä. Jännityskorroosionkestävyys paranee, kun nikkelipitoisuutta lasketaan ja saadaan ferriittisiä teräksiä, tai kasvatetaan, jolloin saadaan nikkeliseoksia. Speidel havaitsi myös, että K_{ISCC} kasvaa lineaarisesti, kun molybdeenipitoisuus kasvaa. Kromipitoisuudella taas on minimikohta jännityskorroosionkestävyydelle noin 18 % pitoisuudella. [300]

Eräs merkittävä ruostumattomien terästen jännityskorroosioilmiö liittyy uimahalleihin. Vuonna 1985 Usterissa, Sveitsissä uimahallin välikatto romahti alas aiheuttaen 12 ihmisen kuoleman ja useiden loukkaantumisen. Hollannin Steenwijkissä tapahtui samanlainen onnettomuus 2001, mutta onneksi yöllä, kun halli oli tyhjä. Onnettomuuksien syy oli välikaton ruostumattomasta teräksestä 1.4301 (X5CrNi18-10) valmistettujen ripustustankojen jännityskorroosio [388]. Suomessakin Kuopion Rauhalahden kylpylässä hallin välikatto romahti 2003 aiheuttaen vaaratilanteen, mutta ei ihmishenkien menetyksiä. Jännityskorroosio ei sinänsä ollut enää mikään

uusi asia, mutta käyttökohde oli. Uimahallien rakenteissa poistoilma kulki välikaton kautta, jolloin kosteus tiivistyi ripustuslankojen päälle, ja niiden pinnalle muodostui jännityskorroosion aiheuttava ympäristö. Nykyään uimahallit on luokiteltu standardissa SFS-EN ISO 9223 ilmastollisen korroosion kannalta ankarien olosuhteiden rasitusluokkaan C4 yhdessä kemianteollisuuden tuotantolaitosten sekä rannikoilla sijaitsevien telakoiden ja veneveistämöiden kanssa. Jännityskorroosion estämiseksi välikatoissa on käytettävä hyvin voimakkaasti seostettuja ruostumattomia teräksiä tai kuumasinkittyä terästä.

Jännityskorroosio on vuosien mittaan osoittautunut ongelmaksi, joka palaa uudelleen, kun uusia materiaaleja kehitetään tai vanhoja materiaaleja aletaan soveltaa uusille alueille. Nopeutetut testausmenetelmät eivät aina paljasta jännityskorroosioriskiä, sillä testissä jokin yksityiskohta liittyen vaurion ydintymiseen, vaurion kasvuun, metallin mikrorakenteeseen tai kuormitustapaan voi olla erilainen kuin käyttökohteessa.

6.4 Ruostumaton teräs

Ruostumattoman teräksen pohjana olevia rauta-kromiseoksia oli tutkittu kymmenien vuosien ajan, kunnes 1900-luvun alussa julkaistiin tuloksia kolmesta erillisestä tutkimuksesta, jotka loivat perustan terästen valmistukselle ja korroosionkestävyydelle. Ranskalainen metallurgian professori L. Guillet julkaisi 1904–1906 tuloksia terästen valmistuksesta ja rakenteesta. Guillet kuvasi 1904 ferriittiset ja martensiittiset Fe-Cr-teräkset ja 1906 austeniittiset Fe-Cr-Ni-teräkset, mutta hän ei tutkinut terästen korroosionkestävyyttä. Ranskalainen M. Portevin täydensi näitä tuloksia ferriittisten terästen osalta 1909–1912. Saksalainen P. Monnartz julkaisi ensimmäisenä tuloksia terästen korroosionkestävyydestä 1911 [35]. Monnartzin tulokset käsittivät kaikki tärkeimmät havainnot liittyen ruostumattomien terästen korroosionkestävyyteen [29]:

- Yli 12 % kromiseostus parantaa teräksen korroosionkestävyyttä hapoissa, erityisesti typpihapossa, mutta myös muissa hapoissa, vesissä ja ilmastorasituksessa.
- Korroosionkestävyyden parantuminen johtuu passivoitumisesta.
- Passivoituminen tapahtuu hapettavissa olosuhteissa, ei pelkistävissä olosuhteissa.
- Esipassivointi typpihapossa tai riittävän pitkään ilmassa tuottaa passiivikerroksen, joka suojaa myös rikkihapossa, jossa terästen käyttäytymisen vaihtelee.
- Passivoituminen toimii paremmin kylmässä kuin kuumassa rikkihapossa, ja jos passiivikerros hajoaa, teräs syöpyy nopeasti.

- Teräksen matala hiilipitoisuus on tärkeää, koska hiili muodostaa kromin kanssa karbideja, jotka estävät passivoitumisen.
- Hiili voidaan stabiloida niin, että se ei estä passivoitumista. Hiilen stabiloimiseen sopivat esimerkiksi titaani, vanadiini, molybdeeni ja wolframi.
- Molybdeenilla on voimakas vaikutus teräksen korroosionkestävyyteen.

Monnartzin tutkimusten jälkeen tehtiin kolme toisistaan riippumatonta keksintöä, jotka johtivat ruostumattomien terästen kaupalliseen tuotantoon [13]. Sheffieldissä H. Brearley yritti kehittää kulutusta kestävä materiaalia kiväärien piippuihin. Terästä, joka sisälsi yli 10 % kromia, ei saatu syövytettyä tavanomaisilla aineilla metallografiaa varten, ja oletettiin, että näin kestäväällä teräksellä olisi käyttöä aseissa. Teräksestä ei saatu tehtyä aseiden piippuja, mutta siitä tehtiin 1914 ensimmäiset veitset, joita ei tiskauksen jälkeen tarvinnut kiillottaa. Brearleyn työnantaja Thomas Firth & Sons ei ollut kiinnostunut hankkimaan keksinnölle patenttia, joten Brearley otti lopputilin ja sai 31.5.1915 kanadalaisen patentin 164,122 ja 5.9.1916 yhdysvaltalaisen patentin 1,197,236 [29]. Brearleyn patentit käsittivät teräkset, joissa oli 9-16 % Cr, alle 0,7 % C ja joille oli tehty lämpökäsittely halutun mikrorakenteen saamiseksi [79]. Brearleyn kehittämään teräkseen pohjautuvat martensiittiset ruostumattomat teräkset, joissa on noin 14 % kromia ja 0,5 % hiiltä. Yhdysvaltalainen Elwood Haynes jätti vastaavan patenttihakemuksen vuonna 1915 muutamaa viikkoa aikaisemmin kuin Brearley, mutta hänen patenttinsa 1,299,404 hyväksyttiin vasta 1.4.1919 [29]. Essenissä E. Maurer ja B. Strauss työskentelivät metallurgisten uunien korkeiden lämpötilojen mittauksen parissa ja tarvitsivat termoelementeille sopivaa suojaputkea. Tätä varten kehitettiin austeniittiset teräkset, joista muodostui tärkein ryhmä sekä liuksissa että korkeissa lämpötiloissa tapahtuvaa korroosiota vastaan. Saksalaiset patentit 304126 (18.10.1912) ja 304159 (21.12.1912) myönnettiin martensiittiselle teräkselle ja austeniittiselle teräkselle [29]. Keksijäksi patentteihin merkittiin Clemens Pasel, joka työskenteli Kruppin patenttitoimistossa. Kolmannen keksinnön tekivät omilla tahoillaan USA:ssa F. M. Beckett ja C. Dantsizen. Dantsizen tutki aluksi hehkulamppujen materiaaleja ja kehitti 14–16 % Cr sisältäviä teräslajeja, jotka soveltuivat muun muassa höyryturbiineihin [29]. Beckett yritti löytää teräksen, joka kestäisi hilseilemättä lämpökäsittelyuunien yli 1200 °C lämpötilan, ja totesi teräksien, joiden kromipitoisuus on yli 20 %, sopivan tähän kohteeseen [13]. Näihin keksintöihin perustuvat ferriittiset ruostumattomat teräkset.

Brearleyn kehittämää terästä käytettiin aluksi erikoiskohteisiin, sen jälkeen ruokailuvälineisiin, mutta ensimmäisen maailmansodan puhjettua kaikki teräs käytettiin RAF:n lentokonemoottorien pakovoventtiileihin [29].

Krupp patentoi ensimmäiset seokset V1M ja V2A 1912 ja ne esiteltiin 1914 Malmössä, ja martensiittisen seoksen V1M käyttökohteiksi mainittiin aseiden piiput, turbiinien siivet, pumput ja venttiilit, männänvarret ja veitset. Austeniittisen V2A käyttökohteiksi mainittiin kemianteollisuuden prosessit, erityisesti salpietari- ja ammoniakkiprosessit. Seoksen V1M koostumus oli 10 % Cr, 1,75 % Ni ja 0,22 % C ja V2A:n 20 % Cr, 7 % Ni ja 0,25 % C. Kruppin 3.8.1922 numerolla 399806 patentoiman austeniittisen seoksen V4A koostumus oli 18 % Cr, 8 % Ni ja 2 % Mo, mikä taas vastasi nykyisen ns. ”haponkestävän” teräksen 1.4401 koostumusta. Vuonna 1923 Firth-Brearley ja Krupp vaihtoivat patenteja ristiin, minkä jälkeen sekä Englannissa että Saksassa kehitettiin martensiittisiä ja austeniittisiä lajeja. Yhdysvalloissa austeniittiset lajit yleistyivät vasta 1927 jälkeen. Vuonna 1924 W.A. Hatfield kehitti Brown Firthin tutkimuslaboratoriossa nykyisten ruostumattomien terästen peruseoksen CrNi18-8 lähtien saksalaisesta CrNi20-7-teräksestä V2A. Hatfieldin kerrotaan tehneen teräksen korroosionkestävyyden selvittämiseksi yli 15 000 koetta erilaisissa teollisuusympäristöissä, mutta myös tomaattiketsupissa, currykastikkeessa ja viskissä [29].

Austeniittiset lajit olivat suosituimpia kuin martensiittiset ja ferriittiset, koska niitä oli helpompi valmistaa, käsitellä ja hitsata, ja niiden korroosionkestävyys oli parempi. Austeniittiset lajit olivat toisaalta kalliimpia, ja niillä esiintyi raerajakorroosiota ja jännityskorroosiota. Korroosionkestävyyden parantamiseksi tehtiin paljon kehitystyötä. Krupp patentoi molybdeeniseostuksen korroosionkestävyyden parantamiseksi pelkistävässä olosuhteissa ja kloridiympäristöissä 1922, mutta ensimmäinen julkaisu molybdeeniseostuksesta lienee vasta vuodelta 1931 [29]. Molybdeeniseostus paransi CrNi18-8-teräksen korroosionkestävyyttä erityisesti pelkistävässä hapoissa, kuten rikkihapossa, sekä väkevissä orgaanisissa hapoissa ja happohöyryissä, halogeeneja sisältävissä liuoksissa ja höyryissä, rikkihapokkeessa, väkevässä fosforihapossa ja rasvahapoissa [40]. Tarvittava molybdeenipitoisuus oli 2 %:a. Raerajakorroosiota vastaan keksittiin titaani- ja niobiseostukset 1930-luvun alussa. Tyypiseostus keksittiin Yhdysvalloissa 1942 [29]. Valmistustekniikan kehityttyä ensimmäiset niukkahiiliset lajit tulivat markkinoille 1940-luvun lopussa.

Ruostumattomien terästen erkautuskarkaisu keksittiin 1929, mutta ensimmäiset seokset valmistettiin vasta 1945. Erkautuskarkaistavat ruostumattomat teräkset kehitti Carnegie-Illinois Company Yhdysvalloissa. Duplex-teräkset keksittiin Avestassa, Ruotsissa 1933. Duplex-terästen ensimmäinen kehitysvaihe oli 1930-luvulta 1960-luvulle. Teräkset yleistyivät vasta 1960-luvulta alkaen, kun AOD-menetelmä tuli käyttöön 1970-luvulla. Monimutkaisia valukappaleita oli helpompaa valmistaa duplex-teräksistä kuin austeniittisista teräksistä, joilla oli taipumus halkeiluun. [29]

Koska ruostumattomia teräksiä käytetään jatkuvasti vaikeammissa korroosioympäristöissä, terästen korroosionkestävyyttä on pyritty arvioimaan teräksen koostumuksen perusteella materiaalinvalintaa varten. Ensimmäinen pistekorroosionkestävyyttä kuvaava termi, Pitting Resistance Equivalent (PRE), kehitettiin 1969, kun havaittiin, että synteettisessä merivedessä pistekorroosiopotentiaali kasvoi teräksen seosainepitoisuuden kasvaessa. Teräksen seosainepitoisuutta kuvattiin kromi- ja molybdeenipitoisuuden avulla käyttäen termiä ”Wirksumme” ja kaavaa $\%Cr + 3.3 \times \%Mo$. Piillä, mangaanilla, nikkelillä ja typellä ei havaittu vaikutusta pistekorroosioon. Kloridiliuoksissa pistekorroosiota vastaan yksi prosentti molybdeenia vaikutti yhtä tehokkaasti kuin noin kolme prosenttia kromia, mutta riippuvuus ei ollut lineaarinen. Teräksen seosainepitoisuus vaikutti samalla tavoin myös rakokorroosiossa. Jännityskorroosion kanssa seosainepitoisuus korreloi vain silloin, kun murtumat lähtivät etenemään pinnan pistesyöpymistä. Raerajakorroosion kanssa seosainepitoisuus ei korreloinut. [276]

PRE-luku ilmoitetaan yleensä yhtälön (48) mukaisella kuvauksella, jossa molybdeenin kerroin a on ollut välillä 3-5 ja typen kerroin b välillä 9-36. PRE-luvun kuvauksessa ei yleensä ole otettu huomioon muita seosmetalleja, vaikka esimerkiksi mangaanin ja nikkelin on joissakin yhteyksissä todettu heikentävän korroosionkestävyyttä [389].

$$PRE = \%Cr + a \cdot \%Mo + b \cdot \%N \quad (48)$$

Yhtälön (48) mukaista kuvausta on muokattu esimerkiksi ottamalla huomioon molybdeenin ja typen positiivinen synergistinen vaikutus sekä mangaanin negatiivinen vaikutus. Mangaani esiintyy sulfidisulkeumina, jotka ovat paikallisen korroosion alkukohtia [389]. 1970-luvulta alkaen on julkaistu tuloksia, joissa jokin pistekorroosiota kuvaava termi riippui lineaarisesti seosainepitoisuudesta, esimerkiksi pistekorroosion kriittinen lämpötila $CPT [^{\circ}C] = 5 + 7 \cdot \%Mo$, tai rakokorroosion kriittinen pH laskee PRE-luvun kasvaessa [277]. Kriittistä pistekorroosiolämpötilaa CPT ja rakokorroosiolämpötilaa CCT on 1990-luvulla kuvattu huomattavasti monimutkaisemmillä koostumusta kuvaavilla yhtälöillä kuin (48). Monimutkainenkin PRE-luku on vain karkea arvio materiaalin pistekorroosiokestävyydestä, eikä sitä voi käyttää muuhun kuin materiaalien alustavaan tarkasteluun.

Ruostumattomien terästen korroosionkestävyyden parantamiseksi käytettiin muitakin keinoja kuin seosainepitoisuuden kasvattamista. Seostuksen ja valmistusmenetelmien kehitystyö 1930-luvulta alkaen tuotti Ti- ja Nb-stabiloidut, typpiseostetut ja niukkahiiliset lajit. Ruostumattomien terästen kehittäminen keskittyi austeniittisiin lajeihin 1960-luvun loppupuolelle saakka [290]. AOD-menetelmän kehittäminen 1960-luvulla mahdollisti

niukkahiilisten seosten valmistamisen taloudellisemmin sekä uusien seosten valmistamisen, kuten esimerkiksi tyypiseosteiset duplex-teräkset, joiden hitsisaumojen korroosioherkkyyttä saatiin pienennettyä. Ruostumattomien terästen peittäus passiivikerroksen vahvistamiseksi oli käytössä jo 1930-luvulla. Peittäus tehtiin happoseoksilla esimerkiksi $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ tai $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{HCl}$, ja toisinaan useissa vaiheissa, ensin HCl ja sitten HNO_3 tai ensin HCl-HNO_3 ja sitten HNO_3 . Valujen ja hitsisaumojen käsittely hiomalla ja peittaamalla oli myös tuohon aikaan käytössä olevaa tekniikkaa [79].

Ruostumattomista teräksistä käytettiin alusta alkaen erilaisia nimityksiä, joista toisilla kuvattiin teräksen ominaisuuksia, ja toiset taas olivat pikeminkin koodikieltä. Englanniksi teräkset tunnettiin termeillä ”rustless” ja ”stainless” kun taas saksaksi käytettiin termejä ”rostfrei” ja ”nichtrostend”. Termiä ”stainless steel” käytettiin ensimmäiseksi joko New York Timesissä 1915 tai Scientific American Magazinessa 1917. ”Stainless steel” tarkoitti aluksi vain martensiittisiä ruostumattomia teräksiä, koska näillä oli tyypilliset seosteräksen ominaisuudet, paitsi että ne eivät ruostuneet. Myöhemmin termi laajeni käsittämään muutkin teräkset, joissa oli riittävästi kromia estämään ruostuminen. [29]

Ruostumattomia teräksiä myytiin aluksi kauppanimillä. Teräksistä ei yleensä ilmoitettu korroosionkestävyyteen vaikuttavaa koostumusta tai mekaanisiin ominaisuuksiin vaikuttavaa hiilipitoisuutta. Austeniittisiä ruostumattomia teräksiä kehittänyt teräsyhtiö Krupp käytti ensimmäisistä lajeistaan nimityksiä V1M ja V2A, jotka tulivat sanoista Versuchsschmelze, Martensit ja Austenit, eli koესulatus 1, martensiittinen ja koესulatus 2, austeniittinen. Kruppin vuonna 1922 patentoiman molybdeenin sisältävän austeniittisen seoksen tunnus oli V4A. Muiden teräsvalmistajien kauppanimiä austeniittisille teräksille olivat esimerkiksi Brown Bayley’s Steel Worksin ”Anka”, Thomas Firth & Sonsin ”Staybrite”, Jessop Steel Companyn ”Jessop Hi-Gloss”, Firth Sterling Steel Companyn ”Sterling Nirosta” ja Webb Wire Worksin ”Ship Brand Orange Label”. Yhteistä austeniittisille lajeille oli kromin ja nikkelin yhteismäärä noin 26 %:a. [29]

1930-luvun alussa pelkästään Yhdysvalloissa oli yli sata ruostumattomia teräksiä valmistavaa yritystä, ja kauppanimiä oli lähes tuhat. Salaperäisistä kauppanimistä luovuttiin pikkuhiljaa, ja terästen nimissä alkoi näkyä koostumusta kuvaavia numeroja. Ruostumattomien terästen standardointi alkoi 1930-luvun alkupuolella, kun American Iron and Steel Institute (AISI) määritteli austeniittisille CrNi-teräksille koodit 300-sarjasta sekä martensiittisille ja ferriittisille teräksille koodit 400-sarjasta. Samalla määritettiin hieman epäloogisesti 500-sarja teräksille, joissa oli 4-6 % Cr. Vuonna 1932 AISI-numeroita julkaistiin 46. Näihin numeroihin lisättiin tarvittaessa kirjainkoodeja, esimerkiksi CrNi18-10 teräksen AISI-tunnus oli 304 ja sen

niukkahiilisen version 304L (alle 0,03 % C). Vuonna 1957 AISI-numeroita oli määritelty 39 teräkselle, joita nimitettiin ”standarditeräksiksi”. 1960-luvulla määriteltiin lisäksi 200-sarja austeniittisille teräksille, joissa nikkeä oli korvattu mangaanilla, ja 600-sarja erikoisseoksille, kuten esimerkiksi erkautuskarkeneville teräksille. 1960-luvulla AISI lopetti standardoinnin ja Yhdysvalloissa tilalle kehittyi 1970-luvulla Unified Numbering System, jossa ruostumattomat teräkset on määritetty pääosin tunnuksilla Sxxxxx ja Nxxxxx. Kirjain S viittaa ruostumattomiin teräksiin ja N nikkeliseoksiin, joissa on alle 50 % rautaa, ja kirjainta seuraa viisi numeroa. Euroopassa jokaisella maalla oli omanlaisensa numerjärjestelmä. Nykyinen Euronorm-järjestelmä perustuu saksalaisiin Werkstoff-numeroihin, missä ruostumattomat teräkset olivat numeroilla 1.4000-1.4999. [29]

Ruostumattomien terästen nimikkeisiin ja lajeihin on myöhemmin lisätty erilaisia liitteitä kuvaamaan niiden ominaisuuksia, ja toisinaan liitteillä on ollut vain markkinointitarkoitus. Esimerkiksi ”super”-ruostumattomilla teräksillä tarkoitetaan nykyään teräksiä, joiden seosainepitoisuus on yleisesti ottaen korkea. ”Super stainless” oli terminä ensimmäisen kerran käytössä jo 1923 kuvaamaan Englantiin saatuja saksalaisia krominikkeliteräksiä erotukseksi englantilaisista vain kromia sisältäneistä teräslajeista [29]. Ensimmäinen nykykäsityksen mukainen superausteniittinen teräs oli INCO:n 1960-luvulla kehittämä seos IN-748 (20 % Cr, 27 % Ni, 8,5 % Mo), joka oli tarkoitettu vaijereihin ja jonka piti kestää rakokorroosiota merivedessä. Tästä seoksesta kehitettiin myöhemmin nykyisiä superausteniittisiä seoksia, joiden korroosionkestävyys perustuu yhdistelmään noin 20 % Cr, 6 % Mo ja 0,2 % N ja riittävästi nikkeliä austeniittisen rakenteen aikaansaamiseksi [390]. Superferriittisten terästen alku oli DuPontin 1960-luvulla kehittämä seos 29 % Cr, 4 % Mo. Superferriittisten terästen valmistus oli aluksi vaikeaa, koska hiilen ja typen yhteismäärä ei saanut olla suurempi kuin 0,025 % raerajakorroosion takia. AOD-prosessin kehittymisen myötä kannattava valmistus helpottui, ja nykyään C+N -raja on 0,04 % ja teräkset stabiloidaan titaanilla [390]. Superduplex ruostumattomat teräkset taas pohjautuvat Langley Alloys’n 1960-luvulla kehittämään Ferralium 255 -seokseen [390].

6.5 Stop that corrosion!

”Condenseritis” tarkoitti höyrykoneiden lauhduttimissa käytetyn CuZn30-messingin sinkinkatoa. Samantapaista korroosiota oli havaittu myös Muntz-metallissa (CuZn40), ja joissakin tapauksissa korroosion syyksi epäiltiin seoksen valmistukseen käytetyn liian puhdasta elektrolyysillä valmistettua kuparia, josta puuttui mm. tina [69]. Ensimmäinen analysoitu

vauriotapaus oli ilmeisesti lauhdutinputken räjähdys s.s. *Prodanolla* 1898. Vaurio johtui juotoksissa käytetyn CuZn-seoksen sinkinkadosta, joka jätti jäljelle vain huokoisen ja lujuutta vailla olevan kuparikerroksen [69]. Ongelman ratkaisuksi oli kehitetty esimerkiksi tinalla seostettu amiraliiteetti-messinki CuZn₂₉Sn₁, joka tuli käyttöön noin 1890, mutta myös tässä seoksessa esiintyi paikallista korroosiota [2].

Ehkä liioitellusti on väitetty, että ensimmäisen maailmansodan aikana lauhduttimien korroosio piti enemmän Englannin laivaston aluksia poissa toiminnasta kuin Saksan laivaston aiheuttamat vauriot [164,244,290]¹¹. Yhdessä suuressa sotalaivassa saattoi olla vain muutama vuotava lauhdutinputki kymmenientuhansien joukossa, mutta näistä saattoi päästä niin paljon merivettä kattilaveteen, että kattilaputket syöpyivät, tai höyrystä tuli niin epäpuhdasta, että turbiinien siivet vaurioituivat [391]. Lauhduttimien korroosio-ongelmia aiheuttivat sekä sinkinkato että ilmakuplien aiheuttama eroosiokorroosio. Lauhduttimien korroosiota vastaan oli kehitetty erityisiä seoksia, mutta ne eivät olleet riittävän kestäviä sinkinkatoa vastaan. Ongelman ratkaisemiseksi englantilainen Institute of Metals käynnisti tutkimusohjelman. Tutkimuksen vetäjä oli Guy Dunstan Bengough, siitä vastasi ensimmäisen maailmansodan aikana W.E. Gibbs ja Bengough jatkoi taas sodan jälkeen tutkimusta vuoteen 1924 saakka. Tutkimusaihe oli ilmeisen haastava, koska tutkimuksen tavoitteeksi määritettiin yleisesti korroosion syiden selvittäminen. Tutkimus päätettiin keskittää vain höyrykoneiden lauhduttimiin. Haasteita riitti tässäkin, koska lauhduttimien korroosioilmiöitä oli useita, teoreettista taustaa ei ollut tukena, koemenetelmät jouduttiin kehittämään tutkimuksen aikana ja lauhduttimien vauriomekanismitkin muuttuivat vuosien aikana tekniikan kehittyessä.

Bengoughin ryhmän ensimmäisessä raportissa vuonna 1911 todettiin, että kupariseosten korroosio lauhduttimissa oli yleistynyt muutaman vuoden aikana, korroosio oli yleisempää runsassinkkisissä seoksissa ja saostumat ja likakerrokset kiihdyttivät korroosiota. Tutkimuksen lähtökohdaksi valittiin elektrolyyttisen korroosiomekanismin selvittäminen tarkastelemalla sekä metallia että ympäristöä. Korroosiokokeiden menetelmiksi valittiin upotuskokeet ja putkien testaus pienikokoisessa lauhduttimessa muuttamalla olosuhteita kuumentamalla, lisäämällä happoa ja kasvattamalla mahdollisesti virtausnopeutta [69]. Toisessa raportissa kuvattiin kentältä saatuja vauriotapauksia ja todettiin, että suurin osa vaurioista oli sinkinkadon aiheuttamia, yleistä korroosiota esiintyi joskus putkien jäähdytysveden sisäänmenopäässä ja korroosio oli yleisempää maalla olevien laitosten

¹¹ Kappaleen otsikko kuvaa Winston S. Churchillin suhtautumista lauhduttimien korroosioon 1. maailmansodan aikana. Churchill lienee jopa todennut näin jossakin tilaisuudessa ja tästä on muodostunut korroosioalan oma legenda.

lauhduttimissa kuin laivoissa. Upotuskokeissa paikallista korroosiota alkoi ilmestyä 5-6 kuukauden jälkeen, mutta sen esiintyminen ei korreloinut painohäviön kanssa. Kokeissa havaittiin, että runsassinkkiset seokset kestävät paremmin yleistä korroosiota, kun taas runsaskupariset seokset paremmin sinkinkatoa [264]. Kaikilla seosaineilla ei ollut selkeää vaikutusta, esimerkiksi tina kiihdytti amiralteettimessingin sinkinkatoa matalissa lämpötiloissa, mutta esti sitä 40–50 °C:n lämpötiloissa. Kolmannessa raportissa tutkimuksiin otettiin mukaan fosfori- ja alumiinipronssi ja Muntz-metalli jätettiin pois [285]. Kolmannen raportin kokeet vahvistivat, että korkea lämpötila oli sinkinkatotapauksia yhdistävä tekijä [69,264,285]. Kolmannen raportin tutkimuksissa havaittiin myös, että meriveden laimentaminen pienensi yleistä korroosiota, mutta lisäsi sinkinkatoa [285].

Neljännestä raportista vastasi taas Bengough, ja siinä tarkasteltiin korroosion teoriaa, lauhdutinputkien korroosiota ja korroosion käytännön merkitystä. Tutkimusten linja vaihtui ensimmäisten raporttien käytännön tilanteista teoreettisempiin puhtaiden metallien tutkimuksiin yksinkertaisissa liuoksissa. Tislatus veden todettiin syövyttävän sinkkiä voimakkaammin kuin meriveden, ja korroosionopeus riippui hapen ja hiilidioksidin määristä sekä muodostuvista reaktiotuotekerroksista. Arseeniseostetun kuparin todettiin virtaavassa vedessä kestävän paremmin kuin puhtaan kuparin. CuZn30-messingin tulppamaista sinkinkatoa esiintyi tislatussa vedessä, suolaliuoksissa ja merivedessä vain, jos metallin pinnalle muodostui kuparin liukenemisen estäviä reaktiotuotekerroksia. Kerrosten alla esitettiin tapahtuvan mahdollisesti liuenneen kuparin takaisinsaostumista. Messinkisten lauhdutinputkien todettiin käyttäytyvän eri tavalla kuin muokkaamattoman messingin, koska lauhdutinputkien valmistuksessa pintaan muodostui kuparirikas kerros. Raportissa kuvattiin myös käytännön kokemuksia ja mahdollisia menetelmiä sinkinkadon estämiseksi, mutta sinkinkadolle ei kyetty esittämään teoreettista selitystä, johon ongelmien ratkaisu voisi nojata. Raportin Discussion-osassa todettiin, että sen arvokkaita tietoja ei voitu julkaista sodan aikana, ja että Saksan laivaston antauduttua havaittiin, että saksalaisissa laivoissa sinkinkato oli suurempi ongelma kuin Royal Navyn laivoissa. [391]

Viidennessä raportissa tarkasteltiin lauhdutinputkien korroosiota eri kohteissa. Raportti painottui käytännön ongelmiin, ja siinä tarkasteltiin korroosion tunnistamista, putkien koostumuksen ja mikrorakenteen merkitystä, lauhduttimien korroosiomuotoja sekä sähköisen suojauksen soveltamista. Lauhduttimissa esiintyviä korroosiomuotoja olivat yleinen korroosio, jossa pinnalle ei juuri muodostunut saostumia, pistemäinen korroosio erilaisten vedestä kertyneiden sakkojen alla, kerroksellinen sinkinkato, jossa vihreän tai valkoisen sakan alla oli helposti irtoava kerros kuparia,

tulppamainen sinkinkato valkoisen sakkakerroksen alla ja vesirajassa tapahtuva korroosio putkien sisäänmenopuolella. Yleinen korroosio oli voimakkainta runsaasti sinkkiä sisältäneillä messinkiseoksilla ja pienintä nikkeli-, alumiini- tai arseeniseostetulla kuparilla. Sinkin valikoivaa liukenemista alettiin epäillä, ja korroosiomekanismiksi esitettiin messingin liukenemista ja kuparin takaisinsaostumista. Aikaisemmista raporteista poiketen messingin sinkkipitoisuuden ei esitetty vaikuttavan sinkinkatoon. Ratkaiseva oli ympäristö, joka vaikutti messingin pinnalle muodostuneisiin reaktiotuotekerroksiin. [271]

Kuudennessa raportissa palattiin taas korroosiomekanismien teoreettiseen tarkasteluun. Raportissa käsiteltiin korroosioympäristöä, metallin epäpuhtauksia, saostumia, sähkökemialla, kolloiditeoriaa, kolloidien muodostumista metallin pinnalle jne. Useiden eri tarkastelujen johtopäätöksenä oli, että korroosion mahdollisia mekanismeja on useita, ne voivat edetä happamissa, neutraaleissa tai emäksisissä ympäristöissä, metallin epäpuhtaudet vaikuttavat korroosioon ja saostumat vaikuttavat korroosioon. Raportti sai ristiriitaisen vastaanoton. Sen tieteellistä lähestymistapaa kehitettiin. Pettymyksiä tuottivat uusien näkökulmien puuttuminen korroosion teoriaa tukemaan ja käytännön ongelmien tarkastelun puuttuminen. [392]

Seitsemännessä ja viimeisessä raportissaan Bengough tarkasteli kuparin, sinkin ja messingin korroosiota, lauhduttimien korroosiota ja lauhduttimien korroosionestoa. Raportissa korroosiota lähestyttiin tarkastelemalla metallin pinnalle muodostuvia saostumia ja messingin koostumusta. Sinkinkatoa edistivät rauta ja mangaani, ja sitä estivät Pb, W, Al, Ni, Sn ja As. Näistä tehokkain oli arseeni, jota jo 0,02 p-% saattoi estää sinkinkadon. Arseeni kykeni poistamaan kymmenkertaisen rautamäärän aiheuttaman sinkinkatoriskin. Bengough totesi, että kymmenessä vuodessa hänen analysoimiensa vauriotapausten korroosionmuotojen jakauma oli muuttunut vuoden 1913 tilanteesta, jossa kolme neljästä oli sinkinkatoa, tilanteeseen, jossa neljä viidestä oli yleistä korroosiota. Sinkinkatotapausten väheneminen johtui arseeniseostuksesta tms., ja yleisen korroosion tapausten ja eroosiokorroosiotapausten kasvu matalammista pintalämpötiloista ja suu-remmista virtausnopeuksista, kun mäntähöyrykoneista oli siirrytty höyryturbiineihin. [287]

Bengough oli johtanut lauhduttimien korroosion tutkimusta yli kymmenen vuotta, kun tutkimus lopetettiin. Vaikka tutkimus oli alusta alkaen määritelty tieteelliseen tutkimukseen painottuvaksi, sinkinkadon lopettavan käytännön ratkaisun puuttuminen ilmeisesti johti tutkimuksen uudelleen organisointiin [347]. Tutkimuksen aikana korroosionmuotojen määrä oli kasvanut yleisestä korroosionesta ja sinkinkadosta kattamaan myös saostumien alla tapahtuvan korroosion, vesirajassa tapahtuvan korroosion,

eroosiokorroosion ja sinkinkatoakin oli lopulta kerroksellista ja tulppamaisista [271,287]. Korroosion syitä ja mahdollisia ratkaisuja kyllä esitettiin. Esimerkiksi yleisen korroosion todettiin olevan pääasiassa maissa olevien laitosten happamien vesien ongelma, saostumien alla tapahtuvaa korroosiota ja vesirajakorroosiota voidaan estää suunnittelemalla lauhdutin oikein ja varmistamalla riittävä virtausnopeus ja sinkinkadon estämiseksi oli mahdollista käyttää seostamista [271,287]. Tutkimuksen aikana lauhduttimien korroosionkestävyyden oli havaittu olevan yhteydessä vedestä saostuviin kerroksiin, ja ensimmäisten päivien aikana muodostuneiden kerrosten ominaisuuksien olevan ratkaisevia. Erityisesti rannikkovesien rikkiyhdisteiden todettiin estävän suojaavien kerrosten muodostumista.

Vuonna 1924 Bengough siirtyi johtamaan uutta tutkimusryhmää, jonka tehtävänä oli korroosion perusteiden selvittäminen. Lauhduttimien korroosion tutkimusta jatkoi Bengoughin tutkimusryhmässä ollut R. May. May julkaisi vuonna 1928 Bengoughin raporttien nimeämiskäytäntöjen mukaan kahdeksannen raportin, jonka aiheena oli eroosiokorroosio ("impingement attack") ja sen estäminen [324]. Näyttemateriaaleja testattiin sekä lauhduttinta simuloivassa laitteessa että käyttäen voimakasta nestesuihkua näytteen pintaan. Lauhduttimien korroosioon vaikuttavista tekijöistä nostettiin merkittävimmäksi eroosiokorroosio ja mahdollinen kavitaatio. Kahdeksannen raportin tulosten perusteella kupronikkeli CuNi30 ja alumiinimessinki olivat kestävimät seokset [324]. Pitkäaikaiset tutkimukset yhdistettynä teollisuudessa tapahtuneeseen korroosiota kestävien seosten valmistusmenetelmien kehitykseen tuottivat lopulta ratkaisun lauhduttimien korroosioon. Sinkinkato voitiin estää 0,1 % arseeniseostuksella ja eroosiokorroosio 2 % alumiiniseostuksella. Churchill totesi toisen maailmansodan alussa, että ensimmäisen sodan ongelmaa ei enää ole [164].

6.6 Kuumasinkitys ei suojaakaan

Kuumasinkitys on eräs yleisimmistä teräksen suojaamiseen käytetyistä menetelmistä. Teräs- tai rautaesine upotetaan sulaan sinkkiin, ja se saa pinnalleen rauta-sinkkiseoksista ja puhtaasta sinkistä koostuvan kerroksen. Sinkkikerros passivoituu luonnon ympäristöissä paremmin kuin teräs, ja sinkkikerroksen vaurioituessa se epäjalompana antaa teräkselle katodisen suojan.

Joissakin tapauksissa reaktiotuotekerrosten muodostuminen voi johtaa siihen, että sinkistä tulee jalompaa kuin rauta, ja silloin vauriokohdissa sinkkipinnoite kiihdyttääkin raudan korroosiota. Tämä ilmiö havaittiin Saksassa 1930-luvun lopulla kuuman käyttöveden putkissa. Lämpötilan ollessa yli 60 °C kovassa vedessä sinkin pinnalle saostunut kerros teki siitä

jalomman kuin rauta [393]. Kyse oli nimenomaan metallien jalousjärjestyksen vaihtumisesta, koska sinkki muuttui taas rautaa epäjalommaksi, kun lämpötilaa laskettiin. Vuonna 1944 Yhdysvalloissa dokumentoitiin pitkäaikaisen kokeiden tuloksia Baltimoren vedessä, joka oli käsitelty niin, että sen ei pitänyt saostaa kalkkikerroksia. Kuumassa käyttövedessä havaittiin saostumien alla pistemäisiä syöpyimiä sinkityissä putkissa [394]. Ilmiö havaittiin Yhdysvalloissa toisen maailmansodan jälkeen myös kuumasinkityissä kuumavesivaraajissa, joissa veden lämpötilaa nostettiin kymmeniä asteita, kun pyykinpesukoneisiin tarvittiin 80-asteista vettä [368].

Kun sinkki muuttui rautaa jalommaksi, raudan korroosiopotentiaali ei muuttunut, vaikka veden ominaisuudet muuttuivatkin. Ilmiön selityksen täytyi siis perustua sinkin pinnan muuttumiseen. Jalousasteiden muuttumisen aiheuttavia reaktiotuotteita tutkittiin 1950-luvun alussa. Reaktiotuotekerroksen ominaisuuksien muuttuminen edellytti happea. Muutos tapahtui usein bikarbonaattia sisältävässä vedessä, mutta harvoin klorideja tai sulfaatteja sisältävässä vedessä. Selitykseksi saatiin, että kylmässä vedessä korroosiotuotteena muodostuvat sähköä johtamattomat sinkkihydroksidit tai emäksiset sinkkisuolat muuttuvat kuumassa vedessä sähköä johtavaksi sinkkioksidiksi. [395]

Kuvassa 76 on esimerkki kuumasinkityksen aiheuttamasta teräksen korroosiota. Korroosioympäristö on ollut suomalaisille tavallinen, mutta muualla maailmassa harvinaisempi. Uimahallin saunanlauteiden kannatinrakenteet valmistettiin kuumasinkitystä 50 mm:n teräsputkesta. Jatkuvassa kosteudessa ja korkeassa lämpötilassa putket syöpyivät. Putkien sisäpuolella on saostumakerroksia, mutta ulkopuolella korroosio on syövyttänyt rautaa ja rajapinnoilla erottuu, että sinkitystä on vielä jäljellä.



Kuva 76. Kuumasinkityksen kiihdyttämää teräsputken korroosiota uimahallin saunanlauteiden tukirakenteissa. Copyright Aalto-yliopisto, Korroosion ja hydrometallurgian tutkimusryhmä.

6.7 Kattilakorroosio

Höyrykattila on ollut energian tuottajana käytössä satoja vuosia. Höyrykattilan vesipuolen ongelmia ovat olleet saostumien muodostuminen ja korroosio sekä itse kattilassa että höyry- ja lauhdelinjoissa. Näiden ongelmien ratkaisemiseen on käytetty kattiloiden rakenteen kehittämistä, materiaalien kehittämistä, vesikemian hallintaa ja inhibointia. Uusia ratkaisuja on jouduttu kehittämään lämpötilojen ja paineiden kasvaessa.

Ensimmäinen kattilaveden käsittelymenetelmä on ollut veden pehmentäminen, jolla pyrittiin estämään kattilakiven muodostumista. Veden pehmentämiseen käytettiin mitä erilaisimpia keinoja perunoista ja kuolleista porsaista alkaen [288]. Näillä tempuilla pyrittiin pitämään saostumat sellaisessa muodossa, että ne eivät muodosta kovia ja tiukasti kiinni tarttuvia sakkovia putkien pinnoille. Kun höyrykattiloiden lämpötilat ja käyttöpainneet kasvoivat, vedenkäsittelyssä oli siirryttävä paremmin hallittuun vesikemiaan. Vedenkäsittelymenetelmän valintaan vaikuttivat raakaveden koostumus, kattilan rakenne, lämpötila ja kattilan puhdistusvälin pituus. Jo 1900-luvun alussa varoitettiin siitä, että erilaisten kemikaalien harkitsematon syöttö voi aiheuttaa enemmän vahinkoja kuin etuja, varsinkin kun osa markkinoilla olleista tuotteista oli mitä sattui.

Kattilakiven muodostumisen syyt selvitettiin 1925. Höyrykattiloissa muodostui kylmimmillä pinnoilla suhteellisen helposti irtoavia karbonaattisaostumia ja kuumilla pinnoilla, joissa tapahtui varsinainen höyrystyminen, tiukasti kiinni tarttuvia sulfaattisaostumia. Lähes kaiken syöttöveden mukana tulleen kalsiumsulfaatin todettiin muodostavan saostumia kuumille pinnoille. Vedenkäsittelyä ryhdyttiin kehittämään sillä ajatuksella, että liuenneiden ionien pitäisi muodostaa vain sellaisia yhdisteitä, joiden liukoisuus kasvaa lämpötilan kasvaessa. Eräs ratkaisu oli lisätä natriumkarbonaattia niin, että karbonaattia oli riittävän paljon sulfaattiin verrattuna. Muiden aineiden muodostamiin saostumiin voitiin vaikuttaa pH:n säädöllä. Veden pH:n oli oltava riittävän korkea estämään esimerkiksi magnesium- ja kalsiumsilikaattisakkojen muodostuminen, mutta pH ei saanut olla niin korkea, että se aiheuttaisi kuohumista tai vetyhaurautta. Kattilakiven estämiseksi voitiin käyttää myös kaasunpoistoa, koska sillä saatiin vedessä oleva bikarbonaatti hajoamaan ja samalla pienennettiin korroosiota aiheuttavien liuenneiden kaasujen määrää. [396]

Kun vedenkäsittelyllä saatiin estettyä saostumien muodostuminen, se johti joissakin tapauksissa voimistuneeseen kattilan korroosioon. Puhdas käsitelty vesi johti teräsrakenteiden pistemäiseen korroosioon. Korroosiota pyrittiin estämään osittain ristiriitaisillakin menetelmillä. Toisaalta kattilan syöttövedtä käsiteltiin, jotta se ei muodosta saostumia, ja toisaalta ehdotettiin erilaisten kemikaalien lisäämistä, jotta teräspinnoille saataisiin

saostumia tai pH:n nostamista, jotta teräs passivoituisi. Erilaisista ehdotuksista ainoaksi toimivaksi yhdistelmäksi jäi pehmennys ja liuenneiden kaasujen poisto [331]. Syöttöveden pehmennykseen käytettiin kemiallista saostamista ja ioninvaihtoa zeoliiteilla, kunnes 1930-luvulla tulivat käyttöön synteettiset kationinvaihtohartsit ja 1940-luvun lopulla vahvat anioninvaihtohartsit [196]. Uudempia ratkaisuja ovat käänteisosmoosi ja muut kalvotekniikat. 1960-luvulta alkaen menetelmiä on yhdistetty niin, että ioninvaihdolla tehdään vain loppupuhdistus. Tislaustakin käytetään edelleen, varsinkin silloin, kun käytössä on vain huonolaatuista raakavettä tai tarvitaan erityisen puhdasta syöttövetä [196].

Hallin 1925 esittämät menetelmät natriumkarbonaatin käytöstä, pH:n säädöstä ja kaasunpoistosta saostumisen estämiseksi eivät alkuun saaneet täyttä hyväksyntää. Osa Hallin ratkaisuista oli sellaisia, joita oli käytetty jo aikaisemmin, eivätkä voimallaitosten käyttäjät nähneet niissä mitään etuja. Hallin uusi ajatus oli se, että höyrykattilan vedestä otetaan säännöllisesti näytteitä, ja niiden avulla määritetään miten syöttövesi käsitellään [331]. Natriumkarbonaatilla voitiin estää tavanomaisten kovuussuolojen aikaansaamat saostumat. Natriumkarbonaatin hajoaminen johti kuitenkin aina kattilaveden emäksisyyden kasvamiseen, ja vesikemian hallinnasta tuli hankalaa. Kun natriumkarbonaatin pitoisuus kasvaa saostumien alla, se saattaa hydrolysoitua ja tuottaa natriumhydroksidia. Väkevä natriumhydroksidi voi tunkeutua kapillaarivoimien avulla teräksen huokosiin ja halkeamiin, väkevoityä edelleen ja liuottaa rautaa ferraatti-ionina FeO_4^{2-} . Natriumkarbonaatti korvattiin varsin pian fosfaattien käytöllä, vaikka fosfaatit olivatkin kalliimpia.

Fosfaattikemikaalien käyttö kattilaveden käsittelyyn alkoi 1930-luvun alussa. Fosfaateilla puskuroitiin vesi sekä happojen että emäksien aiheuttamia pH:n muutoksia vastaan. Fosfaatit kykenivät sitomaan kovuutta aiheuttavat kationit liukoisiksi niin, että ne eivät saostuneet pinnoille. Aluksi fosfaatteja käytettiin vain suurimmilla paineilla toimivissa kattiloissa, mutta käyttö laajeni myös matalampien paineiden kattiloihin, koska pinnat pysyivät puhtaampina kuin natriumkarbonaatilla [331]. Fosfaattien varaan kehitettiin myös menetelmä kattilaveden esikäsittelylle, jolla pienennettiin veden kovuutta edelleen. Kun kattiloiden lämpötilat kasvoivat, ilmestyi uusia sakkaongelmia. 1930-luvun puolivälissä havaittiin, että kattiloissa alkoi saostua natrium-alumiinisilikaatteja. Tähän ratkaisu oli alumiinin ja silikaattien poisto vedestä. Synteettisten polymeerien käyttö saostumien estämiseksi alkoi 1950-luvulla. Polymeereillä voitiin estää myös kuumumista. Kelaattien käyttö alkoi 1950-luvun lopulla, mutta ne eivät olleet fosfaatteihin verrattuna edullisempia kuin pehmeissä vesissä, eikä niitä suositeltu kuin viimeisenä ratkaisuna [196].

Speller kuvasi lämpötilan vaikutusta hapen liukoisuuteen eri yhteyksissä 1920-luvulla. Speller osoitti, että suljetussa järjestelmässä lämpötilan nousu voimistaa raudan korroosiota jatkuvasti, kun taas avoimessa järjestelmässä hapen pitoisuus alkaa pienentyä ja korrosio hidastua noin 80 °C:n yläpuolella, kuva 77. Avoimessa järjestelmässä korroosionopeus ensin kasvaa, koska reaktioiden nopeus kasvaa ja hapen aineensiirto paranee, mutta riittävän korkeassa lämpötilassa hapen pieni liukoisuus hidastaa korroosiota enemmän kuin nopeutunut reaktio voimistaa. Suljetussa järjestelmässä happi ei pääse poistumaan, ja sen pitoisuus on sama kuin mitä liuokseen on liuennut sen ollessa kylmänä. Pelkkä paineen nostaminen tietyllä happipitoisuudella ei voimista korroosiota. [44]

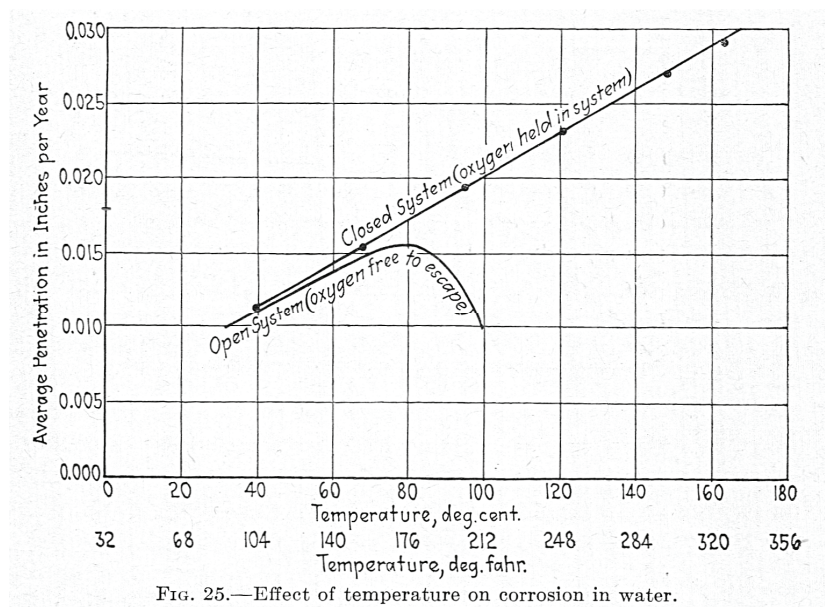


FIG. 25.—Effect of temperature on corrosion in water.

Kuva 77. Lämpötilan vaikutus korroosioon avoimessa ja suljetussa järjestelmässä [44].

Vaikka liuenneen hapen osoitettiin vaikuttavan suoraan kattilan korroosioon, vielä 1920-luvulla siihen ei kiinnitetty suurtakaan huomiota ja 1 ppm happipitoisuutta pidettiin riittävän pienenä. Kuitenkin jo 1930-luvun lopulla happipitoisuus saatiin hyvin toimivalla laitoksella pidettyä tasolla 0,005 ppm [331]. Syöttöveden käsittelyssä natriumsulfiitin käyttö hapenpoistoon on alkanut 1930-luvulla, sen nopeuden tehostaminen metallisuoloilla 1940-luvulla ja hydratsiinin käyttö Saksassa toisen maailmansodan aikana [196].

Kattiloiden teräsrakenteiden korroosionkestävyyden todettiin 1920-luvun lopulla perustuvan suojaavan magnetiittikerroksen muodostumiseen. Vedenkäsittelyllä pyritään estämään korrosio varmistamalla, että terästä

suojaava magnetiittikerros säilyy. Uhlogin mukaan korroosion kannalta höyrykattilan muodostaa hyvin ohut magnetiittikerros, jota teräs tukee mekaanisesti [40]. Magnetiitin muodostuminen on hidas ilmiö, mutta magnetiitti muodostaa tiiviin ja hyvin kiinni pysyvän kerroksen, joka ei irtoile lämpötilan vaihteluiden takia. Magnetiittikerros muodostuu reaktioiden (49)-(51) kautta. Mekanismissa välituotteena muodostuvan rauta-hydroksidin stabiilius on määräävä tekijä.



Magnetiittikerros voi tuhoutua happamissa tai emäksisissä olosuhteissa ja kelaatteina toimivien aineiden takia, kuva 78. Kuvasta 78 on huomattava, että vaikka sitä on lainattu usein kuvaamaan raudan hapettumista höyrykattiloissa, se kuvaa rautajauheen hapettuessa kuluneen hapen määrää, ja vaaka-akselilla on kuutiojuuri happo- tai emäspitoisuudesta.

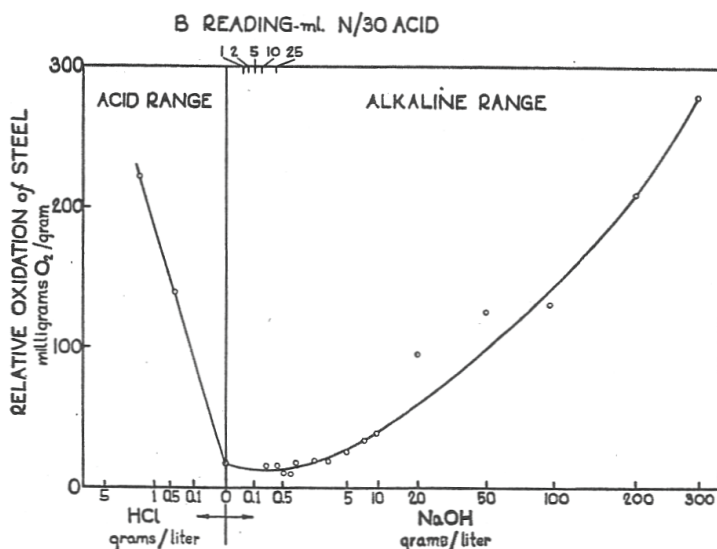


FIG. 2 EFFECT OF HYDROCHLORIC ACID AND OF SODIUM HYDROXIDE ON THE OXIDATION OF STEEL BY REACTION WITH WATER AT 590 F (FROM BERL AND VAN TAACK.)

(In each test five grams of sized steel powder was agitated in contact with solution in a bomb for 7.5 hr, and the extent of the reaction was measured by the degree of oxidation of the steel. Concentrations are plotted on a cube-root scale in order to show adequately the data over the wide range covered.)

Kuva 78. Raudan korroosionopeus eri pH-arvoilla korkeassa lämpötilassa [397].

Höyry- ja lauhdelinjojen korroosioon alettiin kiinnittää huomiota 1930-luvun lopulla ja 1940-luvun alussa. Lauhdelinjoissa korroosiota aiheuttivat liuenneet hiilidioksidi ja happi. Koska lauhde on hyvin puhdasta vettä, se myös liuottaa metalleja herkästi. Korroosio kasvatti lauhteen rauta- ja kuparipitoisuutta, mikä saattoi johtaa kattilan voimistuneeseen korroosioon, jos lauhdetta käytettiin syöttövetenä eikä sitä puhdistettu. Amiinien käyttö lauhteen aiheuttaman korroosion estämiseksi on alkanut 1940-luvulla. Neutraloivia amiineja käytetään hiilidioksidin aiheuttaman korroosion estämiseen ja kalvon muodostavia amiineja hapen aiheuttaman korroosion estämiseen. [196]

Kattilaveden käsittelyssä tavoitteena on ollut saostumien, korroosion ja kuohumisen estäminen. Kattilaveden kemian järjestelmällinen hallinta on alkanut 1920-luvun puolivälissä. Kattiloiden toimintalämpötilat ja -paineet ovat kasvaneet jatkuvasti, ja uusia vedenkäsittelymenetelmiä on jouduttu kehittämään, koska vanhat eivät enää toimineet tai saattoivat muuttua jopa haitallisiksi. Nykyään kattilaveden käsittelyyn on olemassa ohjeistuksia viranomaisten toimesta, standardeissa ja erilaisten järjestöjen laatimina. Vaadittava kattilaveden puhtaustaso riippuu toimintapaineesta.

6.8 Teräksen hiilenkato

Haber-Bosch-prosessi ammoniakkin valmistamiseksi oli ensimmäinen prosessi, jossa käytettiin vetyä korkeassa paineessa ja lämpötilassa. Typpiyhdisteitä tarvittiin erityisesti lannoitteiden ja räjähdysaineiden valmistukseen, ja ilma oli loppumaton typen lähde. Saksalainen Fritz Haber alkoi kehittää ammoniakkin syntetisoimista 1900-luvun alussa ja sai menetelmän toimimaan Karlsruhen teknillisen korkeakoulun laboratoriossa 1909. Prosessin kehittämisestä teollisuusmittakaavaan vastasi BASF:n Carl Bosch. Prosessin kehityksessä ratkaistavia ongelmia olivat puhtaiden lähtöainesten valmistus, tarvittava katalyytti sekä syövyttäviä kaasuja ja korkeita paineita kestävien reaktorien valmistaminen. Teollisuusmittakaavassa toimiva prosessi oli valmis 1913. [398]

1900-luvun alussa ainoa lujuudeltaan riittävä materiaali reaktorien valmistamiseen oli rakenneteräs. Prosessikehityksen aikana ensimmäiset pilot-mittakaavan reaktorit kestivät vain 80 tuntia ennen kuin ne repeivät [399]. Carl Bosch oli koulutukseltaan metallurgi, ja hän tiesi kuinka vaurioituneista seinämistä selvitetään mikrorakenteen muutokset. Analyseissä havaittiin, että reaktorien sisäosat olivat menettäneet lujuuden ja sitkeyden. Vaurion aiheuttajaksi epäiltiin ensin typpeä, mutta koska nitridejä ei teräksestä löytynyt, jäljelle jäi vety. Teräs kärsi hiilenkadosta vedyn reagoidessa perliitin hiilen kanssa, mutta tulos ei ollut pehmeää rautaa, vaan hauras

rakenne hiilen reagoidessa paineen alla metaaniksi [399]. Metaani ei isona molekyylinä diffundoitunut ulos teräksestä, vaan sai aikaan mikrohalkeamia samalla kun perliitin hiilipitoisuus laski [261]. Reaktori repesi, unulkoreunalle jääneen sitkeän materiaalin paksuus pieneni liikaa.

Kaikkien terästen todettiin pettävän korkeissa paineissa ja lämpötiloissa hiilenkadon takia, eikä reaktorin sisäpuoliseen vuoraukseen löydetty materiaalia, joka ei olisi päästänyt vetyä lävitseen. Tekniseksi ratkaisuksi kehitettiin pehmeästä raudasta tehty sisäputki, joka oli ulkopuoleltaan uritettu niin, että sen läpi diffundoitunut vety saatiin poistettua sisäputken ja reaktorin ulkovaipan välistä. Lämpörasitukset aiheuttivat kuitenkin edelleen reaktorien vaurioita, joista päästiin eroon, kun reaktorin kuumennus tehtiin sisäpuolelta liekillä eikä ulkopuolelta sähköelementeillä. Tämä mahdollisti myös reaktorin sisäputken ja vaipan välisen tilan huuhtelun tyypellä, mikä pienensi edelleen vedyn aiheuttamia vaurioita. [398]

Hiilenkadon aiheuttamien ongelmien ratkaisemiseksi oli kehitettävä uusia materiaaleja. Teräksen hiilen reagoiminen metaaniksi piti saada estettyä. Bosch kuvasi prosessin kehityksessä esiintyneitä ongelmia ensimmäisen kerran ilmeisesti vasta Nobel-palkintoesitelmässään 1931 [399]. Teräksen haurastuminen saatiin estettyä kromiseostuksella, joka keksittiin 1911. Kromi muodosti stabiileja karbideja paremmin kuin rauta. Muidenkin karbidinmuodostajien, kuten Mo, W, V, Ti ja Nb, havaittiin estävän hiilenkatoa, kun taas nikkelillä, kuparilla ja piillä ei ollut hiilenkatoa estävää vaikutusta. Materiaaleiksi kehitettiin aluksi 3 % kromia sisältävä teräs ja yli 400 °C lämpötiloihin 6 % kromia sisältänyt teräs. Kruppin kehittämä austeniittinen ruostumaton teräs V2A (CrNi20-7) tuli käyttöön juuri oikeaan aikaan Haber-Bosch-prosessin kannalta [29,290].

Vedyn aiheuttamia vaurioita voi tapahtua myös muissa sovelluksissa. Haber-Bosch-prosessin kehittämistä seuranneiden vuosikymmenien aikana ongelmia havaittiin höyrykattiloissa ja öljynjalostuksessa. Kattiloissa muodostuu huonon vesikemian takia paksuja saostumia, ja niiden alla happamissa olosuhteissa vetyä. Öljynjalostuksessa on prosessivaiheita, joissa on vetyä korkeassa lämpötilassa ja paineessa. Tällöin teräs haurastuu vedyn reagoidessa teräksen hiilen kanssa metaaniksi. Näissäkin sovelluksissa materiaaliratkaisu on teräksen kromi- ja molybdeenipitoisuuden nosto. Öljynjalostuksen materiaalivalintaa varten kehitettiin n.s. ”Nelson curve” -kuvaajat, joissa on kuvattu tietyn teräksen turvallinen alue vedyn paineen ja lämpötilan muuttuessa. Mitä voimakkaammin teräs on seostettu, sitä korkeampia lämpötiloja voidaan käyttää ja sitä korkeammalla vetypaineella reaktio muuttuu sisäisestä hiilenkadosta vähemmän vaaralliseksi pintailmiöksi. [261]

7 Nyrkkisäännöistä

Korroosionestotekniikassa on käytetty paljon yksinkertaistettuja nyrkkisääntöjä, joista osa perustuu tieteellisiin tutkimuksiin ja osa käytännön kokemuksiin. Tässä kappaleessa esitetään muutamia sääntöjä, riippuvuuksia ja yleisinä totuuksina pidettyjä seikkoja liittyen korroosion merkitykseen, korroosionopeuteen vaikuttaviin tekijöihin, materiaaliominaisuuksiin ja ympäristön ominaisuuksiin.

Korroosion kustannuksista on tehty eri maissa ja eri aloille useita arvioita vuodesta 1949 alkaen. Ensimmäinen selvitys oli H.H. Uhligin tekemä, ja siinä käsiteltiin USA:n kustannuksia. Korroosion kustannuksiksi arvioitiin 2,1 % bruttokansantuotteesta. Seuraava suuri selvitys oli Hoarin komitean tutkimus Iso-Britanniassa vuonna 1970. Tämän selvityksen mukaan korroosiokustannukset olivat 3,1 % BKT:sta, ja kustannuksista 20–25 % olisi vältettävissä [242]. Vuonna 1978 Battelle-NBS selvitti metallien korroosion vuosikustannuksia USA:ssa ja päätyi lukuun 4,2 % BKT:sta, josta 15–40 % olisi vältettävissä. Viimeisin laaja selvitys on USA:ssa vuosilta 1999–2001, jossa CC Technologies päätyi suorien kustannusten olevan 3,2 % BKT:sta ja välillisten kustannusten olevan ainakin yhtä suurien [1]. Yhdysvalloissa korroosiokustannusten on arvioitu kasvaneen 50-kertaisiksi 50 vuodessa. Korroosion kustannuksiksi teollisuusmaissa esitetään tyypillisesti suuruusluokka 3–4 % BKT:sta, josta kolmannes olisi estettävissä [35,400,401]. Korroosion suorien kustannusten merkitystä teollistuneen maan kansantaloudelle voi arvioida kohtalaisella tarkkuudella edellä olevien lukujen perusteella, mutta välillisten kustannusten arviointi on hyvin epävarmaa.

Korroosion merkitystä arvioi Sir Robert Hadfield vuonna 1922 ja vuonna 1932. Hadfieldin arvioi, että korroosion takia menetettiin vuosittain 1922 tilanteen mukaan 40 miljoonaa tonnia ja 1932 67 miljoonaa tonnia terästä ja rautaa [402,403]. Nämä määrät ovat samaa suuruusluokkaa kuin tuohon aikaan oli maailman vuosittainen raakaraudan tai teräksen tuotanto [28]. Speller esitti samanlaisen arvion 1934 Yhdysvaltojen teräksen korroosiosta olettamalla teräsrakenteen käyttöiäksi 50 vuotta [44]. Vuonna 1937 Belgiassa järjestetyssä korroosiokongressissa oli mainoskyltti, jossa todettiin, että ”Tätä lukiessasi rautaa ruostuu 760 kiloa” [244]. Vuoden 1937 terästuotanto oli 137,1 Mt. Jos oletetaan, että kyltin lukemiseen meni pari sekuntia,

voidaan arvioida, että kymmenesosa tuotetusta teräksestä meni ruostuneen korvaamiseen. Vuonna 1995 Battelle-NBS arvioi Yhdysvalloissa vuosittain ruostuneen teräksen korvaamiseen kuluva osuudeksi 40 %:a tuotannosta [1]. Kun siis esitetään, että joku tietty osuus maailman terästuotannosta menee ruostuneen teräksen korvaamiseen, lukuarvo voi pitää paikkansa tai sitten ei, ja prosenttiluvusta on harkittava mihin tilanteeseen se lähes sadan vuoden ajanjaksolla liittyy. Esimerkiksi laman takia 1930-luvun alkupuolella maailman vuotuinen terästuotanto oli alle puolet verrattuna 1920-luvun huippuvuosiin.

Speller esitti vuonna 1926, että kaikesta maailmassa käytössä olevasta teräksestä katoaa korroosion takia vuosittain 2 %:a ja että tämä hukkaan menevä osuus kasvaa koko ajan [44]. Saman arvion esitti myös Harris 30 vuotta myöhemmin viitaten 1920-luvun tilanteeseen [306].

Korroosion sähkökemiallisesta mekanismista on johdettu koko joukko Faradayn lakeihin perustuvia laskelmia. Kun tavanomainen käyttömetalli liukenee virrantiheydellä 1 mA/cm^2 , se vastaa 11–13 mm ohenemaa vuodessa. Tämä pätee metalleille, joiden moolimassa on noin 60 g/mol, tiheys noin 8 g/cm^3 ja jotka liukenevat kahdenarvoisina ioneina. Hajavirtakorroosioon liittyen on annettu suuruusluokkana, että 1 ampeerin virta liuottaa vuodessa 10 kg rautaa, 11 kg kuparia tai 37 kg lyijyä. Hapen aiheuttamasta korroosiosta on todettu, että kuutiometrissä vettä on noin 8 g happea, joka kykenee liuottamaan noin 60 g rautaa.

Yleisen korroosion nopeudesta eri metalleille eri ympäristöissä on runsaasti kokemuksia. Taulukossa 15 on esitetty joitakin yleisimpiä. Taulukon 15 arvoista on huomattava, että homogeenisessä ympäristössä, kuten upotuksessa veteen, vaihteluväli on pienempi kuin maaperässä, joka on epähomogeeninen ympäristö, tai ilmastossa, jossa paikallinen vaihtelu epäpuhtauksien ja märkänäoloajan suhteen voi olla suurta. Ilmastollisessa korroosiossa on otettava huomioon myös ajankohta, sillä esimerkiksi läntisissä teollisuusmaissa ennen 1970-lukua korroosionopeudet olivat suurempia kuin sen jälkeen.

Eri korroosiomuotoihin liittyy omia merkittävinä pidettyjä yleisiä riippuvuuksia ja raja-arvoja. Korroosionopeuden esitetään kaksinkertaistuvan, kun lämpötila kasvaa 10°C tai 30°C . Nämä perustuvat Arrheniuksen yhtälön mukaisiin riippuvuuksiin. Pienempi lämpötilan muutos 10°C pätee, kun korroosio on varauksensiirron kontrolloimaa, kuten esimerkiksi vedyn aiheuttama korroosio hapoissa. Jos korroosio on aineensiirron kontrolloimaa, kuten esimerkiksi liuenneen hapen aiheuttama korroosio vedessä, korroosionopeus kaksinkertaistuu lämpötila kasvaessa 30°C .

Taulukko 15. Eri metallien korroosionopeuksin suuruusluokkia luonnon ympäristöissä.

Metalli	Ympäristö	Ohenema, µm/vuosi	Huom.	Viite
Teräs	Merivesi	100		[290]
Kupari	Merivesi	20–100		[290]
Sinkki	Merivesi	10–25		[63]
Alumiini	Merivesi	9–130	Pisteet 10 vuodessa	[74]
Teräs	Maaseutuilmasto	5–20	10 vuoden koe	[290]
Teräs	Teollisuusilmasto	10–50	10 vuoden koe	[290]
Teräs	Meri-ilmasto	30–80	10 vuoden koe	[290]
Kupari	Maaseutuilmasto	0,5		[269]
Kupari	Kaupunki-ilmasto	1–2		[269]
Kupari	Teollisuusilmasto	<2,5		[269]
Kupari	Meri-ilmasto	1		[269]
Sinkki	Maaseutuilmasto	0–4		[63]
Sinkki	Kaupunki-ilmasto	0,5–5		[63]
Sinkki	Teollisuusilmasto	2–6		[63]
Sinkki	Meri-ilmasto	3–12		[63]
Teräs	Maaperä	20–63	Yleinen korroosio	[290]
Teräs	Maaperä	33...>450	Pistekorroosio	[290]
Kupari	Maaperä	0,3–40	Yleinen korroosio	[269]
Kupari	Maaperä	<10...150	Pistekorroosio	[269]
Sinkki	Maaperä	0,5–14,8		[290]

Galvaanisen korroosion potentiaalieron raja-arvosta korroosiota kiihdyttävänä tekijänä on olemassa useita mielipiteitä. Aikaisemmin esitettiin, että tiettyä potentiaalieroja pienemmät eivät aiheuttaisi galvaanista korroosiota, ja esimerkiksi viitteessä [404] mainitaan rajana 0,1 V. Potentiaalierosta todettiin samassa viitteessä, että passivoituvien metallien korroosiopotentiaali vaihtelee paljon, ja siksi potentiaalieron käyttäminen ei ole luotettava peruste [404]. Materiaalien välisellä potentiaalierolla ei ole suoraa riippuvuutta korroosion voimistumisen kanssa, kun ne kytketään yhteen. Esimerkiksi 3,5 % NaCl-liuoksessa teräksen korroosionopeus voimistui 6,5-kertaiseksi kytkettäessä se yhteen tinan kanssa (69 mV potentiaaliero), 14-kertaiseksi kuparin kanssa (316 mV ero) ja 7-kertaiseksi ruostumattoman teräksen kanssa (439 mV ero) [290]. Francis mainitsee ympäristöä täsmenämättä, että 50 mV potentiaaliero on voinut saada aikaan voimakasta korroosiota, mutta toisaalta 800 mV potentiaaliero ei ole aiheuttanut merkittävää korroosiota [269]. Pinta-alasuhdekin vaikuttaa potentiaalieroon, jolla galvaaninen korroosio voi muodostua riskiksi. Esimerkiksi hitsisaumojen kohdalla sauma on pieni verrattuna ympäröivään metalliin, ja vain 0,05 V potentiaaliero saattaa johtaa sauman voimakkaaseen korroosioon [269].

Putken mitoitus eroosiokorroosiota vastaan on perustunut materiaalin lujuuteen ja pinnan kovuuteen. Esimerkiksi kupariseoksille merivesikäytössä on määritetty suurimmiksi virtausnopeuksiksi seuraavia: Kuparille 1,3 m/s, alumiinimessingille 2,2 m/s sekä kupronikkeleille CuNi10 4,5 m/s, CuNi30 4,1 m/s ja CuNi16Cr 12 m/s [405]. Vastaavia nopeusarvoja, joista osa on laskettu kriittisen leikkausvoiman avulla, on esitetty taulukossa 16.

Taulukko 16. Kupariseosten suurimpia sallittuja virtausnopeuksia [290].

Seos	Nopeus leikkausvoiman perusteella 25 mm putkessa, m/s	Nopeus lasketuna 50 % kriittisestä leikkausvoimasta, m/s	Yleisesti käytetty suunnittelunopeus, m/s
Cr-seostettu kupronikkeli	12,6	8,6	9
70-30 kupronikkeli	4,6	3,1	4,5-4,6
90-10 kupronikkeli	5,3	2,9	3-3,6
Alumiinipronssi	-	-	2,7
As-seostettu alumiinimessinki	2,7	1,9	2,4
Inhiboitu amirali-teettimessinki	-	-	1,2-1,8
Niukkaseosteinen piipronssi	-	-	0,9
Fosforideoksidoitu kupari	1,9	1,3	0,6-0,9

Tunnetuin materiaalin koostumuksen ja korroosionkestävyyden riippuvuutta kuvaava sääntö lieenee Lorenzin ja Medawarin keksimä tapa kuvata ruostumattomien terästen pistekorroosionkestävyyttä teräksen koostumuksen avulla [276]. Kromi- ja molybdeenipitoisuudesta laskettu ”Wirksumme” kuvasi pistekorroosiopotentiaalia. Myöhemmin samanlaisia riippuvuuksia on määritetty rakokorroosiolle, ja kriittiset piste- ja rakokorroosiolämpötilat voidaan joissakin tapauksissa arvioida koostumuksesta [277,389,406]. Näitä PRE- tai PREN-lukuja on käytetty myös raja-arvoina tiettyihin käyttökohteisiin, mutta esimerkiksi merivesiputkistoihin on esitetty, että PRE-arvon pitäisi olla yli 30–32, mutta yli 40, jos vesi on seisovaa [290].

Ympäristöjen syövyttävyyden arviointiin ja luokitteluun on käytetty erilaisia mittaustuloksia ja niistä laskettuja lukuarvoja. Maaperässä olevien putkistojen korroosioympäristön arviointiin on käytetty maaperän johtokykyä. Johtokyky riippuu maaperän vesipitoisuudesta ja veteen liuenneista suoloista. 1930-luvulla Yhdysvalloissa maaperän ominaisvastuksen raja-

arvo oli 1000 $\Omega\cdot\text{cm}$, jonka alapuolella maaperä oli syövyttävää [44]. Toinen raja-arvo tuli siitä, että maaperän ominaisvastuksen ollessa yli 10000 $\Omega\cdot\text{cm}$ katodinen suojaus ei ollut perusteltavissa. Maaperän syövyttävyyden myöhempi ja tarkempi luokittelu Peabodyn mukaan on esitetty taulukossa 17 [373].

Taulukko 17. Maaperän syövyttävyys ominaisvastuksen perusteella [373].

Maaperän ominaisvastus, $\Omega\cdot\text{cm}$	Syövyttävyydsluokka
0-500	Hyvin syövyttävä
500-1000	Syövyttävä
1000-2000	Kohtalaisen syövyttävä
2000-10000	Heikosti syövyttävä
yli 10000	Ei syövyttävä

Käyttöveden aikaansaama korrosio vedenjakelujärjestelmissä on ollut ongelma satojen vuosien ajan. Teräsputkien korroosionestoon on käytetty erilaisia pinnoitteita, mutta pinnoitteiden tuhouduttua niiden uusiminen ei yleensä ole ollut mahdollista. 1930-luvulta alkaen on kehitetty menetelmiä veden syövyttävyyden arvioimiseksi ja veden ominaisuuksien muuttamiseksi vähemmän syövyttäväksi. Ensimmäiset menetelmät veden ominaisuuksien arvioimiseksi perustuivat kalkkitasapainoon. Langelierin kyllästysindeksi vuodelta 1936 [334] ja Ryznarin stabiilisuusindeksi vuodelta 1944 [335] perustuivat laskelmiin siitä, koska vesi on kylläistä kalsiumkarbonaatin suhteen. Tässä tilanteessa oletetaan, että vesi ei aiheuta korroosiota eikä saosta kalkkisaostusta metallipinnoille. Kyllästymisen riippuu Ca^{2+} -konsentraatiosta, alkaliteetista, lämpötilasta, pH:sta ja muista liuenneista ioneista. Jos systeemiä häiritään, kalsiumkarbonaatin tasapaino muuttuu, ja kalsiumkarbonaatti alkaa saostua tai liueta. Langelierin kyllästysindeksi LI lasketaan todellisen pH:n ja kyllästystilaa vastaavan pH_s :n erotuksena, $\text{LI} = \text{pH} - \text{pH}_s$. Jos kyllästysindeksi $\text{LI} < 0$, kalkki liukenee ja vesi on syövyttävää. Jos taas $\text{LI} > 0$, vesi on kalkkia saostavaa eikä syövytä metalleja. Ryznarin stabiilisuusindeksi lasketaan kyllästystilan ja todellisen pH:n erotuksena, $\text{RI} = 2 \cdot \text{pH}_s - \text{pH}$. Korkea Ryznarin stabiilisuusindeksin arvo viittaa syövyttävään veteen ja matala arvo kalkkia saostavaan veteen. Langelierin indeksin olisi oltava hieman positiivinen, noin 0,6-1, ja Ryznarin indeksin välillä 5-7, jotta vältettäisiin sekä kalkin saostumisen tuomat ongelmat että korrosio-ongelmat. Vastaavanlaisia veden kalkkitasapainoon perustuvia indeksejä ovat Stiff-Davis-indeksi (vuodelta 1952), Puckorius (tai Practical) Scaling Index eli PSI (1991), ja Oddo-Thomson-indeksi (1992) [328]. Stiff-Davis-indeksi ja Oddo-Thomson-indeksi tulkitaan samalla

periaatteella kuin Langelierin indeksi ja PSI samalla periaatteella kuin Ryznarin indeksi. Yksikään näistä indekseistä ei kuvaa korroosionopeutta.

Suojaavien kalkkikerrosten muodostumiseen perustui myös Larson-Skold-indeksi. Larson-Skold-indeksi määritettiin mittaamalla Amerikan Suurten järvien alueella seostamattoman teräksen korroosionopeuksia ja vertaamalla niitä veden ominaisuuksiin. Larson-Skold-indeksi lasketaan ekvivalenttisuhteena $(\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-})/(\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-})$. Jos ekvivalentin arvo on alle 0,8, korroosio ei ole merkittävää, ja jos se on yli 1,2, korroosiota on odotettavissa. Larson-Skold-indeksi on määritetty kalsiumkarbonaattia saostavissa vesissä, eikä sitä voi soveltaa vesiin, joiden alkaliteetti on hyvin suuri tai hyvin pieni. [328]

Seostamattoman teräksen korroosion estämiseksi merivedessä luotiin 1960-luvulla niin sanottu ”20 ppb Rule”. Tällä tarkoitettiin sitä, että meriveden happipitoisuuden ollessa alle 20 ppb (0,02 ppm) teräksen korroosionopeus on alle 1 mpy (noin 25 $\mu\text{m}/\text{vuosi}$). Reunaehtoina säännölle olivat pH noin 8 ja virtausnopeus alle 3 m/s. [196]

Tavallisille ruostumattomille teräksille kuten CrNi18-8 ja CrNiMo18-8-2 on jännityskorroosion kestävyydelle esitetty ”50-50”-sääntö, jolla tarkoitetaan sitä, että jännityskorroosiota ei esiinny, jos lämpötila on alle 50 °C tai kloridipitoisuus on alle 50 ppm. Lämpötilaraja 50 °C on esimerkiksi Speidelin laajassa tutkimuksessa ollut se lämpötila, jonka yläpuolella CrNi18-8-teräksen särönkasvunopeus väkevyissä kloridiliuoksissa kasvoi lineaarisesti lämpötilan kasvaessa, mutta jonka alapuolella jännityskorroosio oli satunnaista [300]. Kloridipitoisuuden arvo 50 ppm ei ole yhtä jyrkkä raja kuin lämpötila. Kloridipitoisuuden maksimina on pidetty 100-200 ppm, mutta se voi olla pienempikin, esimerkiksi pinnoitetuille rakenteille kloridipitoisuus voidaan rajoittaa 30 ppm:ään. Sedriks esittää Avestan vuoden 1990 esitteitä lainaten, että AISI 304 ja AISI 316 -teräksillä jännityskorroosiota ei esiinny alle 50 °C lämpötiloissa, mutta kloridin suhteen jännityskorroosionkestävyys alkaa parantua vasta alle 10 ppm pitoisuuksilla ja immuniteetti olisi alle 0,5 ppm pitoisuuksilla [387].

Joidenkin sääntöjen pohjana on ollut se, että kuvataan riippuvuus kahden helposti muistettavan lukuarvon välille, esimerkiksi sähkökemiallisten mittausten muunnos 1 mA/cm² vastaa 10 mm ohenemaa vuodessa. Jotkut säännöt perustuvat käytännön kokemukseen, eikä niistä voi tietää mitkä tilanteet ovat olleet säännön perustana tai onko sääntöön mahdollisesti yhdistetty erilaisia tilanteita. Osa kokemuseräisistä säännöistä on jäänyt elämään, vaikka niiden pohjana olleet tilanteet ovat muuttuneet. Näihin nyrkkisäntöihin pitää suhtautua pienellä tai suuremmallakin varauksella.

8 Valikoituja merkkihenkilöitä

Korroosion teorian ja käytännön kehittymiseen on vaikuttanut lukematon määrä henkilöitä. 1800-luvun alkupuolella luotiin sähkökemiallisten ilmiöiden perustaa. Tutkimuksen painopiste oli Iso-Britanniassa ja Ranskassa. 1800-luvun lopulla ja 1900-luvun alussa selvitettiin sähkökemiallisten reaktioiden potentiaalin ja virran välinen riippuvuus. Tutkimuksen painopiste oli nyt Saksassa. Sähkökemian kehittämisestä huolimatta korroosion ymmärtäminen ei edennyt ennen kuin hyväksyttiin, että korroosioilmiöiden taustalla ovat sähkökemialliset reaktiot. Korroosion teoreettinen perusta luotiin 1920-1940-lukujen aikana. Tässä vaiheessa merkittäviä tutkijoita oli eri puolilla maailmaa. Euroopassa painotettiin enemmän teorian selvittämistä ja Yhdysvalloissa keskityttiin käytännön ongelmien ratkaisuun.

8.1 Sir Humphry Davy

Sir Humphry Davy (1778-1829) oli englantilainen kemisti. Davy oli sähkökemian uranuurtaja, ja hän aloitti tutkimuksensa Voltan [101], Nicholsonin ja Carlislen [102] sekä Cruickshankin [103] kirjoitusten innoittamana. Davyn ensimmäinen sähkökemian tutkimuskohde oli Voltan pylvään toiminta. Vuosina 1800-1802 Davy kuvasi kuinka Voltan pylväs voitiin rakentaa käyttäen erilaisia metallien yhdistelmiä tai yhtä metallia eri liuoksissa, kuinka pylvästä voitiin valmistaa helpommin käsiteltävä laatikkomainen kenno ja kuinka kenno voitiin elvyttää metallit tai liuos vaihtamalla. [120]

Davy kuvasi elektrolyysillä aikaansaamiaan reaktioita Royal Societyn Bakerian Lecture -esitelmissään 1806 ja 1807. Näissä koesarjoissa Davy havaitsi tislatun veden hajoamisen vedyksi ja hapeksi, hapon ja emäksen muodostumisen elektrodeilla, metallien tai metalliyhdisteiden muodostumisen katodille metallisuolaliuoksista sekä kaliumin ja natriumin erottumisen näiden metallien yhdisteiden suolasulista. Davy onnistui valmistamaan myös bariumia, kalsiumia, strontiumia ja magnesiumia. Davy esitti myös tuloksia fluorin, boorin ja alumiinin olemassaolosta, vaikka ei kyennyt vielä valmistamaan niitä alkuaineina. Davy osoitti myös, että suolahapossa on vain vetyä ja klooria. Lavoisierin ajatus siitä, että kaikki hapot sisältävät happea, osoitettiin täten vääräksi. [120]

Vuonna 1823 Kuninkaallinen Laivasto otti yhteyttä Royal Societyyn pyytäen ratkaisua kuparoitujen laivanrunkojen korroosioon. Davy tutki asiaa kaksi vuotta ja osoitti, että kuparoinnin liukeneminen voidaan estää rautatai sinkkianodeilla [203-205]. Tämä tutkimus jäi Davyn viimeiseksi korroosioon tai sähkökemian liittyväksi työksi. Davy palasi viimeisessä Royal Societyn esitelmässään, vuoden 1826 Bakerian Lecture ”The relations of electrical and chemical changes”, 20 vuotta aiemmin pitämänsä esitelmän alueeseen tuomatta juurikaan uusia näkökulmia. Vuoden 1826 esitelmässään Davy kuitenkin totesi, että katodinen suojaus ei sopinut yhteen laivojen kasvuston estämisen kanssa, mutta ehdotti, että uhrautuvia anodeja käytettäisiin höyrykattiloiden sisäpuoliseen suojaukseen [120].

Kuparipinnoitteiden suojaustutkimuksen aikana Davyn terveys heikkeni, eikä hän vuoden 1826 jälkeen enää kyennyt tekemään haastavaa tutkimustyötä. Viimeisinä vuosinaan Davy matkusteli, kalasti ja tarkasteli luontoa. Davy menehtyi 28.5.1829 Genevessä ollessaan paluumatkalla Italiasta.



Kuva 79. Sir Humphry Davy, kaiverrus noin vuodelta 1830 Sir Thomas Lawrencen 1821 tekemän maalauksen perusteella. Lähde: http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/6/61/Humphry_Davy_Engraving_1830.jpg.

8.2 Michael Faraday

Michael Faraday (1791-1867) oli englantilainen fyysikko ja kemisti, joka tutki sähkömagnetismia ja sähkökemian. Faraday oli saanut kirjansitojan apulaisena toimiessaan liput Royal Societyn luentosarjaan ja lähetti puh-

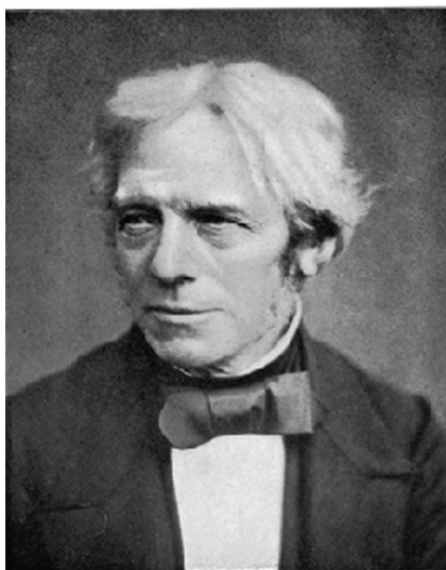
taaksikirjoitetut muistiinpanonsa kirjaksi sidottuna Humphry Davylle näytteenä mahdollista työpaikkaa varten. Davy palkkasi Faradayn laboratorioapulaiseksi maaliskuussa 1813. Vain puoli vuotta myöhemmin Faraday lähti Davyn henkilökohtaisena avustajana ja palvelijana 18 kuukautta kestäneelle matkalle Manner-Eurooppaan merkittävien tiedemiesten luokse Ranskaan, Italiaan, Sveitsiin ja Baijeriin. Matkaa ei haitannut edes Englannin ja Ranskan välinen sotatila tai Napoleonin kukistuminen maaliskuussa 1814, mutta Napoleonin pako Elbalta helmikuussa 1815 sai Davyn keskeyttämään matkansa. Davyn palattua Englantiin huhtikuussa 1815 Faraday työskenteli ensin Royal Societyn professorien luentoavustajana, vuodesta 1821 laboratoriodien johtajana ja vuodesta 1833 kemian Fullerialan professuurin haltijana kuolemaansa saakka 1867. [125]

Faraday oli tutkijana pääasiassa kokeellisen työn tekijä, ja hänen tutkimuksensa perustuivat havaintoihin ja ajalle poikkeuksellisesti mahdollisimman vähän oletuksiin tuntemattomista aineista ja voimista [127]. Faraday toimi järjestelmällisesti ja teki tarkkoja muistiinpanoja. Laboratoriotyökirjoissaan hänellä on 16 041 numeroitua, aikajärjestyksessä olevaa merkintää. Sähkön ja sähkökemian artikkelisarjassa ”Experimental Researches in Electricity” on 3 362 numeroitua kappaletta. Faraday teki ensimmäisen dokumentoidun kokeensa 1812, kun hän elektrolysoi magnesiumsulfaattiliuosta Voltan pylväällä, joka oli rakennettu seitsemästä kuparikolikosta ja sinkkilevystä [125]. Faradayn ensimmäiset tutkimukset liittyivät kemiaan. Tutkimusten aiheet käsittelivät kaasujen nesteyttämistä, orgaanisten aineiden synteesiä, teräksen koostumuksen ja ominaisuuksien tutkimusta, optisen lasin valmistusta jne. Sähköön liittyvät tutkimukset Faraday aloitti 1824, mutta saavutti ratkaisevia tuloksia vasta elokuussa 1831. Kolmenkymmenen artikkelin sarjan sähköön liittyvistä tutkimuksista Faraday julkaisi vuosina 1832-1856. Faraday ei tutkinut suoranaisesti korrosioilmiöitä, ja hänen merkittävimmät keksintönsä liittyivät sähkömagneettiseen induktioon ja sähkökemiallisiin reaktioihin.

Von Helmholtzin mukaan Faradayn sähkökemiallisten tutkimusten lähtökohta oli selvittää, kuinka paljon eri elektrolyytit hajoavat, kun niihin syötetään sama sähkövirta. Faradaylla ei ollut käytettävissä kunnollisia toistettavia virtalähteitä, ja tämän ongelman Faraday ratkaisi syöttämällä saman virran kahden tai useamman sarjassa olleen kennon lävitse ja mittaamalla kennoissa reagoineiden aineiden määrät. Kennojen tai elektrodien koon ei havaittu vaikuttavan reagoineiden aineiden määriin, ainoastaan sähkömäärän. Näiden tutkimusten perusteella Faraday muotoili riippuvuuden, jota hän itse kutsui ”law of definite electrolytic action” ja josta muut ovat myöhemmin käyttäneet nimitystä Faradayn laki. Käyttämällä nestesililoilla toisiinsa kytkettyjä anodi- ja katodiastioita Faraday osoitti, kuinka

toiset aineet kulkeutuvat aina anodeille ja toiset katodeille [127]. Faraday tarvitsi sähkökemiallisten ilmiöiden ja tekijöiden kuvaamiseen uutta sanastoa, ja tässä hän sai apua ja ehdotuksia Whitlock Nichollilta ja William Whewelliltä 1833-1834. Uusia termejä olivat elektrodi, anodi, katodi, ioni, anioni, kationi, elektrolyytti ja elektrolyysi ja nämä Faraday esitti ”Experimental Researches in Electricity” osassa 7 vuonna 1834 [124,126].

Faradaylla oli erityinen kyky aavistaa ilmiöiden taustoja ja suunnitella kokeita niiden osoittamiseksi. Friedrich Kohlrauschin mukaan ”*Er riecht die Wahrheit*”, eli hän haistaa totuuden [125]. Hermann von Helmholtz tiivisti Faradayn sähköön liittyvän tieteellisen työn siten, että Faraday tutki ja selvitti monia pieniä seikkoja, jotka yhdessä auttoivat kuvaamaan kaksi suurta kokonaisuutta: Kuinka fysikaaliset voimat kykenevät vaikuttamaan toisiinsa matkojen päästä ja kuinka kemialliset voimat kykenevät vaikuttamaan molekyylien välillä [127]. Faraday ei saanut paljoakaan koulutusta, vaan hän opiskeli itse tarvitsemiaan tietoja. Tästä syystä Faraday ei juuri käyttänyt matematiikkaa tutkimustulostensa kuvaamisessa. Osa Faradayn julkaisujen ajatuksista jäi myös sen verran hämäräksi, että muiden tieteen-tekijöiden piti muovata ne uudelleen matematiikan keinoin. James Clerk Maxwell muotoili Faradayn ajatukset sähkömagneettisista ”voimaviivoista” ja havainnot magneetti- ja sähkökenttien keskinäisistä riippuvuuksista matemaattisiksi kuvauksiksi, eli Maxwellin yhtälöiksi. Von Helmholtz taas selvensi Faradayn sähkökemian tutkimuksia [125].



Kuva 80. Michael Faraday noin vuonna 1860. Lähde: http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/d/d5/Michael_Faraday_Millikan-Gale-1906.jpg.

8.3 Walther Nernst

Walther Hermann Nernst (1864–1941) oli saksalainen fyysikko, joka Wilhelm Ostwaldin assistenttina toimiessaan alkoi keskittyä fysikaaliseen kemiaan. Vuonna 1891 Nernst nimitettiin fysiikan apulaisprofessoriksi Göttingenin yliopistoon ja 1894 Göttingenin ensimmäiseksi fysikaalisen kemian professoriksi. Vuonna 1905 Nernst siirtyi Berliiniin fysikaalisen kemian professoriksi. Vuosina 1922–1924 Nernst toimi Physikalisch-Technisches Reichsanstaltin johtajana, mutta piti akateemista maailmaa kiinnostavampana ja palasi Berliinin yliopistoon fysiikan professoriksi ja fysiikan laitoksen johtajaksi jääden eläkkeelle 1933 [407]. Nernst asui eläkkeellä ollessaan maatilallaan Muskaussa lähellä nykyistä Puolan rajaa. Nernst menehtyi ilmeisesti sydänkohtaukseen marraskuussa 1941 [408].

Nernst työskenteli muun muassa sähkökemian, liuosten teorian, termodynamiikan, kiinteän olomuodon kemian ja valokemian parissa. Nernst kirjoitti kaksi merkittävää oppikirjaa, jotka pysyivät pitkään käytössä tieteen nopeasta kehitymisestä huolimatta. Näistä teoksista *Theoretische Chemie vom Standpunkte der Avogadroschen Regel und der Thermodynamik* (1891) käsitteli fysikaalista kemiaa, kirjan esipuheen mukaan ”mitä fyysikon on tiedettävä kemiasta ja kemistin fysiikasta”, ja *Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes* (1918) käsitteli Nernstin jo 1905 esittämää kemiallisen energian ja lämpöenergian yhteyttä, jonka mukaan reversiibelin reaktion entropian muutos lähestyy nollaa kun lämpötila lähestyy absoluuttista nollapistettä. Max Planckin edelleen jalostamana teoreema tunnetaan nykyään termodynamiikan kolmantena pääsääntönä. Nernstille myönnettiin vuonna 1920 Nobelin kemian palkinto termodynamiikkaan liittyvästä työstä. [407]

Nernstin kaasureaktioiden termodynamiikkaan liittyneet tutkimukset johtivat varsin kovasanaiseen väittelyyn Fritz Haberin kanssa ammoniakki-synteesin mahdollisuuksista. Nernstin mukaan Haberin tulokset ammoniakin saannista normaalipaineessa olivat mahdottomia verrattuna häneen omiin tuloksiinsa 50 atm paineessa. Haber taas väitti, että Nernstin teoreettiset laskelmat eivät pidä paikkaansa. Myöhemmin eroavaisuuksien selitykseksi löytyivät vedyn erilaiset olomuodot, jotka vaikeuttivat tasapainojen laskemista. Nernst antoi positiivisen lausunnon Haberin patenttihakemuksesta ammoniakin valmistamiseksi, mutta ei koskaan hakenut patenttia omille menetelmilleen. Nernstille oli nimittäin väitetty, että korkeissa paineissa toimivia prosessilaitteistoja ei voida valmistaa, joten hän lienee ollut enemmän kuin harmissaan Boschin onnistuessa tässä 1913. [407]

Sähkökemiaan liittyen Nernst kehitti teorian sähkökemiallisen kennon ajavan voiman ja liuenneiden aineiden pitoisuuksien välille. Nernst kehitti riippuvuuden perustuen oletuksiin, että kiinteällä metallilla on pyrkimys

liueta ja liuenneella metallilla pyrkimys saostua. Liuenneen metallin pitoisuus vaikuttaa näiden taipumusten voimakkuuteen. Vaikka Nernstin 1880-luvun lopulla käyttämät ajatukset ja termit eivät aivan vastaakaan nykyäsi- tystä sähkökemiallisen reaktion tasapainotilasta, Nernstin kehittämien ja hänen mukaansa nimettyjen yhtälöiden avulla määritetään edelleen sähkö- kemiallisten reaktioiden termodynaamiset tasapainotilat. Nernstin oppilas Caspari oli mitannut, että vedynkehityksen ylipotentiaali platinaelektrodilla on lähes nolla sekä 1-N hapossa että 1-N emäksessä. Tähän perustuen Nernst sai ajettua lävitse päätöksen 1910 vedynkehitysreaktion käyttämi- sestä sähkökemiallisten reaktioiden potentiaalien referenssipisteenä ja että sen arvoksi sovittaisiin nolla [114].



Kuva 81. Walther Nernst. Lähde:
http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/7/71/Walther_Nernst.jpg.

8.4 Julius Tafel

Julius Tafel syntyi Sveitsissä 2. kesäkuuta 1862. Hänen mukaansa on ni- metty sähkökemiallisen reaktion kinetiikkaa kuvaava Tafelin yhtälö sekä siihen liittyen Tafelin kerroin (V/dekadi), jota käytetään eri yhteyksissä sekä luonnollisen että kymmenkantaisen logaritmin kanssa. Samantapaisia riippuvuuksia oli julkaistu ennen Tafelin 1905 artikkeleita [135,409], mutta Tafelin käsittelytapa keskittyi reaktiokinetiikkaan ja suuriin virtoihin aikai- sempien tutkimusten tasapainotilojen sijasta [136,410].

Julius Tafel työskenteli alun perin orgaanisen kemian parissa professori Emil Fischerin assistenttina Erlangenin ja Würzburgin yliopistoissa ja tutki muun muassa orgaanisten yhdisteiden valmistamista heterogeenisillä menetelmillä. Fischerin siirryttyä 1892 Berliiniin Tafel alkoi Würzburgissa hyödyntää sähkökemialla reaktioissa, joita hän ei muilla keinoin saanut tapahtumaan, kuten esimerkiksi strykniinin pelkistyksessä. Tafelin tutkimukset orgaanisten aineiden pelkistämisestä olivat ensimmäisiä tutkimuksia elektrokatalyysistä. Ensimmäinen artikkeli julkaistiin 1896, ja Tafel nimitettiin professoriksi Würzburgin yliopistoon 1898 [410]. Tutkimuksissaan Tafel käytti katodimateriaaleina eri metalleja, ja vedynkehityksen tutkimus näiden pinnalla johti aikanaan Tafelin yhtälön ja Tafelin suoran keksimiseen. Tafelin tutkimuksissa parhaita katalyyttisiä materiaaleja olivat metallit, joiden pinnalla ei tapahtunut orgaanisten aineiden pelkistymisen kannalta haitallista vedynkehitystä. Hyviä materiaaleja olivat esimerkiksi lyijy ja elohopea. Platina oli Tafelille huono materiaali, koska sillä vedynkehityksen yli potentiaali oli pieni [135,136,409]. Tafel havaitsi myös, että pienetkin määrät metalleja liuoksessa saostuvat katodille ja saavat aikaan vedynkehitystä. Tämän estämiseksi Tafel kehitti liuoksen esielektrolyysin.

Tafel julkaisi vuonna 1905 ratkaisevan artikkelinsa vedynkehitysreaktion polarisoitumisesta "Über die Polarisation bei kathodischer Wasserstoff-entwicklung" [135], jossa kuvattiin elektrodin potentiaalin riippuvuus virran logaritmistä. Reaktion yli potentiaali ei ollut vakio, eikä sen riippuvuus virrasta ollut Ohmin lain mukainen lineaarinen riippuvuus, johon oli totuttu jo lähes 80 vuoden ajan [136]. Tafelin yhtälön kuvaama käyttäytyminen kuvaa tilannetta, jossa elektrodireaktioon vaikuttaa vain reaktion varauksensiirtovaihe ja muutaman kymmenen tai sadan millivoltin potentiaalilin muutos saa aikaan virrantiheyden kymmenkertaistumisen. Tafelin kuvaajan taustalla on anodisen ja katodisen osareaktion summa. Pienillä yli potentiaalin arvoilla summareaktion kuvaaja pelkistyy Ohmin lain mukaiseksi lineaariseksi riippuvuudeksi ja suurilla yli potentiaalin arvoilla summareaktion kuvaaja pelkistyy Tafelin yhtälön mukaiseksi. Tafel ei todennäköisesti itse tiennyt näiden yksinkertaistuksien mahdollisuuksia. [136]

Tafel ei ilmeisesti tutkinut juurikaan anodisia reaktioita eikä lainkaan korroosioilmiöitä. Tafelin yhtälöllä ei aina pysty kuvaamaan korroosiojärjestelmässä sekapotentialiteorian mukaan tapahtuvia monivaiheisia reaktioita. Tafelin yhtälöstä ja sen kuvaajasta on silti muodostunut paljon käytetty työkalu korroosiovirrantiheyksien määrittämiseen. Pienten yli potentiaalien yksinkertaistusta voidaan käyttää reaktion itseisvirrantiheyden määrittämiseen, ja 50 vuotta Tafelin julkaisun jälkeen Stern ja Geary osoittivat, kuinka samaa menetelmää voidaan käyttää korroosiovirrantiheyden määrittämiseen. [136]

Julius Tafel työskenteli pääasiassa orgaanisen kemian parissa ja sähkökemia oli hänen urallaan menetelmä orgaanisten yhdisteiden valmistamiseksi. Tafelin terveys oli kärsinyt orgaanisten aineiden kanssa työskentelystä professori Fischerin assistenttina alkeellisissa olosuhteissa ilman kunnollisia suojalaitteita tai ilmanvaihtoa [410]. Tämän uskotaan johtaneen Tafelin vähäisiin julkaisuihin 1890-luvun puolivälissä. Tafelin tiedetään olleen sairaalloinen jo viimeisinä vuosinaan professorina, vaikka hän osallistuiinkin aktiivisesti tutkimukseen. Tafel jäi eläkkeelle heikon terveytensä takia 1910, mutta toimi vielä aktiivisesti muun muassa tieteellisten kirjojen arvostelijana [410]. Julius Tafel teki itsemurhan vuonna 1918 [136].



Kuva 82. Julius Tafel noin vuonna 1902. Lähde:
http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/a/a6/Prof.Julius_Tafel.jpg.

8.5 Fritz Haber

Fritz Haber (1868-1934) oli saksalainen kemisti, joka toimi hyvin monella eri alueella. Haber aloitti uransa orgaanisen kemian parissa, siirtyi sähkökemian ja sen jälkeen kaasujen reaktioihin. Haber teki useita perustavia havaintoja sähkökemian alueella. Vuonna 1898 Haber tutki nitrobenseenin pelkistämistä ja havaitsi, että potentiaalista riippuen muodostuu eri reaktiotuotteita. Haber siis havaitsi, että elektrodin potentiaalia muuttamalla siitä voidaan tehdä enemmän tai vähemmän hapettava tai pelkistävä ja että

sähkökemiallisten reaktioiden tapahtuminen riippuu elektrodipotentiaalista. Nitrobentseenitutkimuksissa Haber käytti ystävänsä Hans Lugginin kehittämää ohutta teräväkärkistä kapillaaria liuosvastuksen aiheuttaman potentiaalin mittausvirheen pienentämiseksi. Haber tutki ensimmäisenä metalli-metallisuola-liuosyhteistyöjärjestelmää, joista voitiin muodostaa referenssielektrodeja, kuten $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{AgCl}(\text{sat.})$. Elektroditutkimukset jatkuivat lasielektrodin ja sen potentiaaliin vaikuttavien tekijöiden selvittämisellä, ja näiden tutkimusten tuloksista kehittyi aikanaan pH-elektrodi. [411]

Haber julkaisi vuonna 1898 sähkökemian oppikirjan *Grundrisse der technischen Elektrochemie auf theoretischer Grundlage* ja kirjan kaasureaktioiden termodynamiikasta 1905 *Thermodynamik der technischer Gasreaktionen*. Haber painotti ”Grundrisse”-kirjassaan sähkökemian käytännön sovelluksia, kuten virtalähteitä, analyysitekniikoita, metallien sähkösaostamista sekä epäorgaanisten ja orgaanisten kemikaalien valmistamista. Nitrobentseenitutkimukset ja käytännön sähkökemiaan painottuva kirja toivat Haberille riittävästi meriittejä professuuriin Technische Hochschule Karlsruheen, jonne hän loi maineikkaan tutkimusryhmän vain neljässä vuodessa. ”Thermodynamik”-kirja taas käsitti kriittisen tarkastelun olemassa olevasta tiedosta, tarkasteli entropian käsitettä, hahmotteli käsitteitä, joista Nernst kehitti termodynamiikan kolmannen pääsäännön. Tästäkin kirjasta muodostui paljon käytetty oppikirja. ”Thermodynamik”-kirjan kirjoittamisen aikaan Haber aloitti ammoniakkitutkimuksensa, josta hän sai myöhemmin Nobelin palkinnon. [411]

Haber sai vuoden 1918 Nobelin kemianpalkinnon kehittämästään Haber-Bosch-menetelmästä ammoniakkin valmistamiseksi ilman tyypistä. Typpiyhdisteitä tarvittiin sekä lannoitteiden että räjähdysaineiden valmistamiseen. Haber kehitti menetelmän laboratoriomittakaavaan, Carl Bosch kehitti menetelmän teolliseen mittakaavaan ja Alwin Mittasch kehitti menetelmässä tarvittavan riittävän edullisen katalyytin. Carl Bosch sai kemian Nobelpalkinnon Friedrich Bergiuksen kanssa korkean paineen prosessien kehittämisestä 1931.

Ensimmäisen maailmansodan jälkeen Haber kehitti ideaa kullaa talteenottamiseksi merivedestä. Tällä keinolla Saksalla olisi mahdollisuus maksaa sille määrättyt suuret sotakorvaukset. Haber perusti suunnitelmansa tiedossaan olleisiin meriveden analyyseihin, joissa kultaa oli keskimäärin $5 \mu\text{g}/\text{l}$. Tälle pitoisuudelle kehitettiin prosessi, jota testattiin synteettisellä merivedellä. Valtamerellä tehdyissä kokeissa kultaa saatiin talteen vain murto-osa oletetusta määrästä. Virhelähteiden haku keskittyi analyysimenetelmiin, ja tässä selvisi, että valtamerinäytteissä havaitusta kullasta suurin osa oli peräisin analyysilaitteistosta ja reagensseista [411].

Korroosion ja korroosioneston kehittymisen kannalta Haberin tärkein työ liittyy sähkökemian ja termodynamiikkaan. Suoraan korroosioon liittyvää tutkimusta Haber teki lähinnä kahdella alueella. Haber tutki raudan sähkösaostamista ja passivoitumista liittyen setelien painolaattoihin ja tuki oksidifilmin aikaansaaman passivoitumisen teoriaa, vaikka juuri tämä teoria ei 1900-luvun alussa ollutkaan suosiossa. Toinen Haberin korroosiotutkimusten alueista oli vesi- ja kaasuputkistojen hajavirtakorroosio, joka aiheutui raitiovaunujen käyttämästä tasavirtajärjestelmästä. Tähän ongelmaan Haber kehitti mallin, jolla kyettiin arvioimaan riskialueet, mutta raitiovaunujen siirryttyä vaihtovirtajärjestelmään tutkimuksen tuloksia ei enää tarvittu. [411]

Fritz Haber on tiedemiehenä kiistanalainen. Haber kehitti ennen ensimmäistä maailmansotaa menetelmän, jolla maailman ruoantuotantoa voitiin kasvattaa. Ensimmäisen maailmansodan aikana Haber taas oli Saksan kaasusodankäynnin tärkeimpiä kehittäjiä. Haberin Nobel-palkintoa protestoitin voimakkaasti maailmansodan voittajavaltioiden taholta. Karlsruhesta Haber siirtyi 1911 Berliiniin Kaiser Wilhelm Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie -tutkimuslaitoksen johtajaksi. Natsien noustua valtaan Haber joutui juutalaisen taustansa vuoksi eroamaan tehtävistään, ja hän poistui Saksasta 1933 Sveitsiin ja Englantiin. Haber kuoli Sveitsissä 1934 sydänkohtauksen jälkiseurauksiin. [398,411]



Kuva 83. Fritz Haber vuonna 1918. Lähde:
http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/1/1e/Fritz_Haber.png

8.6 Guy Dunstan Bengough

Guy Dunstan Bengough (1876-1945) oli englantilainen metallurgi, joka aloitti ei-rautametallien korroosiotutkimukset. Bengoughin tutkimustyö koostui kolmesta alueesta, jotka osuvat ajallisesti päällekkäin. Vuosina 1907-1914 Bengough johti Liverpoolin yliopistossa kuparin ja kupariseosten lämpökäsittelyyn ja mekaanisiin ominaisuuksiin kohdistuvaa tutkimusta. Vuonna 1911 The Institute of Metals perusti komitean tutkimaan ei-rautametallien korroosiota erityisesti merivedessä. Tutkimus keskittyi aluksi CuZn₃₀-messinkien korroosioon. Bengough laati jo samana vuonna ensimmäisen raportin, jossa todettiin aiheen tutkimuksen vähäisyys ja ehdotettiin tutkimukselle suuntia [69]. Vuonna 1913 Bengough esitti ensimmäiset tutkimustuloksensa [264]. CuZn₃₀-seosten yleinen korroosio oli riittävän hidasta taatakseen kymmenien vuosien käyttöään, mutta paikallisen korroosion ongelmat olivat yleistyneet 1900-luvun alussa, mahdollisesti koska höyrykoneissa oli siirrytty suurempiin tyhjiöihin ja veden virtausnopeuksiin. Seostamalla messinkiin 1 % tinaa tai 2 % lyijyä korroosionkestävyyttä voitiin parantaa, mutta ei aina riittävästi. Ensimmäisen maailmansodan sytyttyä Bengough palveli tykistöupseerina, kunnes hänet kutsuttiin 1916 takaisin selvittämään laivaston korroosio-ongelmia, erityisesti messinkisten lauhduttimien korroosiota. Vuosina 1911-1924 tehty työ tuotti yhteensä seitsemän raporttia, jotka sisälsivät runsaasti uutta tietoa metallin pinnalle muodostuvien reaktiotuotekerrosten vaikutuksesta korroosioon, vaikka kaikkia ryhmän johtopäätöksiä ja suosituksia ei yleisesti hyväksyttykään. Bengoughin ryhmä ei yli kymmenen vuoden työn jälkeen ollut onnistunut ratkaisemaan kaikkia lauhdutinputkien ongelmia ja siksi tutkimuksen resurssit päätettiin suunnata enemmän perustutkimukseen [347].

Vuonna 1924 valtion tutkimusorganisaatio Department of Scientific and Industrial Research perusti uuden komitean tutkimaan korroosion perusteita, ja Bengough siirtyi Teddingtonin Chemical Research Laboratoryyn tutkimusryhmän johtajaksi. Teddingtonissa tehtävän tutkimuksen tavoitteeksi asetettiin korroosion perusteiden selvittäminen. Bengoughin tutkimusryhmä tuotti kuusiosaisen artikkelisarjan "Theory of Metallic Corrosion in the Light of Quantitative Measurements", joka julkaistiin vuosina 1927-1933 [347,412]. Bengough kehitti Teddingtonissa korroosiotutkimuksen menetelmiä saadakseen tarkkoja ja toistettavia tuloksia pitkäaikaisista kokeista. Teddingtonin ryhmän toimintatapa oli yksinkertaistaa aluksi tutkittava korroosiojärjestelmä mahdollisimman pitkälle käyttäen suolaliuoksia ja puhtaita metalleja ja siirtyä sitten vaiheittain kohti todellista tilannetta. Teddingtonissa tutkittiin myös ilmastollista korroosiota, höyrykattiloita, inhibiittejä, pinnoitteita jne., ja tutkimuslaitoksessa rakennettiin näitä tehtäviä varten suuria laitteistoja tarpeen mukaan.

1920- ja 1930-luvulla Bengoughin ja U.R. Evansin välillä oli suuria näkemyseroja korroosion taustalla vaikuttavista ilmiöistä. Näkemyserot keskittyivät erityisesti hapen aiheuttamaan korroosioon. Jos metallin reagoidessa ei näkynyt vetykaasun aikaan saamia kuplia, korroosio oli Bengoughin mielestä hapen aiheuttamaa kemiallista hapettumista ilman sähkökemiallisia reaktioita. Evans taas painotti hapen ja happipitoisuuserojen aikaansaamia katodisia reaktioita. Kummassakin tutkimusryhmässä saatiin toistettavasti mitattua tuloksia, joissa Bengoughin ryhmä osoitti enemmän happea saavien alueiden syöpyvän voimakkaammin, ja Evansin ryhmä osoitti vähemmän happea saavien alueiden syöpyvän enemmän. Vuonna 1938 ryhmät esittivät yhteisen näkemyksen, jonka mukaan korroosioreaktiot vesiliuoksessa ovat sähkökemiallisia, ja korroosionopeudet riippuvat muodostuvista reaktiotuotteista. Jos sekä anodiset että katodiset reaktiotuotteet ovat liukoisia, korroosio on nopeaa. Jos katodiset reaktiotuotteet ovat stabiileja, korroosio hidastuu. Jos anodiset korroosiotuotteet ovat stabiileja, korroosio hidastuu, mutta ympäristö voi saada aikaan paikallisia vaurioita korroosiotuotekerrokseen, ja korroosio etenee paikallisena. [347]

Bengough vetäytyi osa-aikaeläkkeelle 1936, mutta palasi vielä johtamaan komiteaa, joka tutki kasvuston tarttumista laivoihin. Bengough alkoi johtaa kasvuston aiheuttamien korroosio-ongelmien tutkimusta 1938 ja jatkoi tässä tehtävässä toisen maailmansodan aikana. Tutkimuksissa havaittiin, että korroosionestomaalaus ja kasvustonestomenetelmät eivät aina olleet yhteensopivia ja saattoivat kiihdyttää korroosiota. Iästään huolimatta Bengough oli aktiivisesti mukana kenttätöissä vaativissa olosuhteissa. Näissä hän sai keuhkokuumeen, johon menehtyi tammikuussa 1945. [347]

8.7 Ulick R. Evans

Ulick Richardson Evansin (1889-1980) on sanottu olleen modernin korroosioteorian isä. Evans kehitti korroosion teoriaan liittyen sekä sähkökemiallisten reaktioiden että passivoitumisen ymmärtämistä. Evans opiskeli Cambridgessa kemiaa, fysiikkaa, geologiaa ja mineralogaa. Cambridgen jälkeen Evans opiskeli sähkökemian Wiesbadenissa ja palasi Englantiin tekemään tutkimusta sähkökemian alueella. Ensimmäinen maailmansota katkaisi tutkimustyön, ja Evans palveli Lähi-idässä erilaisissa tehtävissä. Sodan jälkeen Evans palasi Cambridgeen metallurgian, sähkökemian ja korroosion tutkimuksen pariin. [413]

Cambridgessa Evans julkaisi 1923 ensimmäisen kirjansa *Metals and metallic compounds*, ja sen kirjoitustyön aikana hän oli todennut korroosion ja korroosioneston yleisesti matalan osaamistason. Evans alkoi keskittyä korroosiotutkimukseen, ja tätä aluetta hän opetti Cambridgessa 30 vuoden

ajan. Ensimmäisen korroosiota käsittelevän kirjansa *Corrosion of Metals* Evans julkaisi 1924. Ensimmäisen kymmenen vuoden aikana Evansilla oli työstä saada tutkimuksilleen tukea akateemisissa piireissä, koska korroosiota pidettiin likaisena tutkimusalana, jolla ei voi saavuttaa tieteellisiä meriittejä. Teollisuus taas tuki Evansin työtä merkittävästi. Kymmenen vuoden aikana Evansin tutkimusryhmän tutkimustyön korkea taso vakuutti Cambridgenkin päättäjät, ja Evans nimitettiin ensin tutkimusvirkaan 1933 ja myöhemmin luennoitsijaksi 1945. Evans jäi eläkkeelle 1954, mutta tutkimusta ja kirjoittamista hän ei lopettanut. Eläkkeellä ollessaan Evans julkaisi useita artikkeleita, vuonna 1960 yli 1000-sivuisen kirjan *The corrosion and oxidation of metals: scientific principles and practical applications* ja siihen vielä alan kehitystä täydentäneet yli 400-sivuiset lisäosat *Supplementary volume 1 & 2* vuosina 1968 ja 1976. [413]

Evansin korroosiotutkimuksen perusajatuksia olivat koko ajan sähkökemialliset reaktiot korroosion aiheuttajina, reaktiotuotteet passivoitumisen aikaansaajina ja epähomogeenisista materiaaleista johtuva korroosion satunnaisuus. 1920-luvun alkupuolelta lähtien Evans suunnitteli ja toteutti yksinkertaisia ja selkeitä koejärjestelyjä, joilla osoitettiin sähkökemiallisten reaktioiden vaikutus. Yksi Evansin lähtökohdista oli, että todellisen metallin pinta on epähomogeeninen ja että todellisessa käyttökohteessa metallirakenteen pinnan eri kohdat ovat erilaisessa liuoksessa [181]. Evans käytti ilmiöstä nimitystä ”oxidation from distance”, koska anodi- ja katodialueilla oli selvästi eri sijainnit. Yhdessä T.P. Hoarin kanssa Evans osoitti, että korroosiossa reagoinut metallimäärä vastasi mitattujen virtojen sähkömäärää Faradayn lakien mukaan [219]. Oksidikerroksen aikaansaama passivoituminen osoitettiin passivoimalla rautaa ja liuottamalla rauta pois niin, että oksidikerros jäi jäljelle [235]. Paksujen oksidikerrosten huonon suojauskyvyn osoitettiin johtuvan oksidikerroksen virheistä [235].

Evans totesi 1948, että korroosiota ei voida käsitellä termodynamiikan avulla, koska reaktiotuotteiden muodostuminen ja siitä aiheutuva reaktioiden hidastuminen vaikuttaa niin paljon, että kinetiikka on määräävässä asemassa [148,164]. Eräs kineettisen tarkastelun keksinnöistä oli Evansin diagrammi, joka kuvaa yhdessä kaaviossa anodisen ja katodisen reaktion vaikutuksen korroosipotentiaalin sekä korroosiovirran muodostumisen. Mittaamalla anodisen ja katodisen reaktion polarisaatiokäyttäytymisen Evans osoitti, että korroosiovirrantiheys on suurimmillaan kun anodi- ja katodireaktion potentiaaliero on pienimmillään. Evans arvosti myös termodynaamista tarkastelua ja järjesti Marcel Pourbaixin ensimmäisen teoksen käännättämisen englanniksi heti, kun se oli mahdollista.

Evans ymmärsi korroosion monimuotoisuuden ja kuinka useat eri tekijä voivat vaikuttaa samanaikaisesti. Jokin tekijä saattoi jollakin tasolla olla

korroosiota edistävä ja toisella korroosiota hidastava, kuten esimerkiksi ympäristön happipitoisuus. Evans ymmärsi, että korroosiotutkimuksissa hajonta voi olla suurta ja toi tutkimuksiinsa mukaan tilastomatematiikan tulosten tulkintaan. Korroosiotutkimusten hajonta saattoi johtua joko itse korroosioilmiöiden satunnaisuudesta tai koejärjestelyyn liittyvistä satunnaisvirheistä. Jälkimmäiseen tekijään voitiin vaikuttaa yleisillä koesuunnittelun ja kokeiden toteutuksen keinoilla. Korroosioilmiöiden satunnaisuuteen ja siitä johtuvaan tulosten tulkinnan epävarmuuteen oli mahdollista vaikuttaa näytteiden koolla, toistokokeilla ja tarkastelemalla tuloksia korroosioilmiöstä riippuen joko keskiarvo- tai ääriarvojakaumien avulla.

8.8 Frank Newman Speller

Frank Newman Speller (1875–1968) oli alun perin kanadalainen metallurgi, joka kehitti korroosioneston teoriaa ja käytännön menetelmiä. Speller toimi 1900-luvun alussa yhdysvaltalaisen The National Tube Companyn metallurgina, ja hän oli yksi niistä harvoista henkilöistä Yhdysvalloissa, joilla oli kiinnostusta korroosioon. Useimmille teollisuuden ihmisille korroosio oli ikävä ilmiö, jonka kanssa oli vain tultava toimeen. Spellerin ura korroosion parissa alkoi 1902, kun hän sai tehtäväkseen selvittää, onko asiakkaiden vaatima takorauta todella korroosionkestävämpää kuin yrityksen putkiensa materiaaliksi valitsema teräs. Yrityksen tavoitteena oli vähentää käyttämiensä materiaalien määrää. Spellerin ohjeistus oli perehtyä asiaan, testata ja raportoida vuoden tai kahden päästä. Koska aikaa ei ollut pitkien kokeiden tekemiseen, Speller käytti hyväkseen kenttätuloksia ja osoitti, että takorauta ei ole korroosionkestävämpää. Seuraava vaihe oli sitten vakuuttaa yrityksen asiakkaat tästä. Muutamassa vuodessa Speller onnistui kääntämään mielipiteet niin, että korroosio-ongelmat eivät aina johdu alarvoisesta materiaalista, vaan syynä on yleensä käyttöympäristö. [414]

Speller tuki työnantajansa kautta Massachusetts Institute of Technologyn korroosiotutkimusta ja sai vastavuoroisesti ajatuksia yrityksen toiminnan kehittämiseen. Speller julkaisi kirjansa *Corrosion, Causes and Prevention - an engineering problem* MIT:n kemian tekniikan professorin W.H. Walkerin kehotuksesta. Kirjan ensimmäinen painos julkaistiin 1926, toinen 1935 ja kolmas 1951. Kirja käsittää korroosion teoriaa sekä useita kappaleita liittyen tietyn korroosion ongelma-alueen ratkaisumenetelmiin ja –vaihtoehtoihin. Käytännön ratkaisujen painopiste on raudan ja teräksen korroosion estämisessä. Monet kirjassa esitetyt tulokset ja esimerkit perustuivat Spellerin omiin kokemuksiin ja MIT:n tutkimuksiin. [415]

8.9 Carl Wagner

Carl Wagner (1901-1977) oli saksalainen fysikaalisen kemian professori, joka vaikutti sekä Saksassa että Yhdysvalloissa. Wagnerin korroosioon liittyvät tutkimusalueet käsittivät sekä korkean lämpötilan hapettumisilmiöitä että vesiliuosten korroosiota. Korkean lämpötilan hapettumisilmiöt Wagner selitti diffuusiolla hapettumakerroksessa. Wagnerin vuosina 1932 ja 1936 esittämä parabolinen nopeuslaki ja sen laajentaminen itsediffuusioon 1951 selittävät useiden tavanomaisten käyttömetallien, kuten kuparin, nikkelin, koboltin ja raudan, hapettumisen ja hapettumisen riippuvuuden lämpötilasta ja hapen osapaineesta [416]. Hapettumisen tutkimus laajeni 1950-luvulla käsittämään myös rajapintojen tutkimusta sekä metallin sisäistä hapettumista [417]. Parabolinen nopeuslaki ja sen sovellukset muodostavat edelleen perustan hapettumisen ja korkealämpötilakorroosion tutkimukselle [416,417].

Vesiliuosten sähkökemian ja korroosiota Wagner tutki jonkin verran 1930-luvulla, vaikka hänen pääalueensa olikin kiinteiden aineiden ominaisuudet. Wagnerin ja Traudin artikkeli sekapotentialiteoriasta vuodelta 1938 muodosti perustan vesiliuoksissa tapahtuvan korroosion ymmärtämiselle ja korroosion sähkökemiallisille tutkimuksille. Wagner jatkoi liuoksissa tapahtuvien sähkökemiallisten ilmiöiden tutkimusta 1950-luvulla, jolloin hän julkaisi artikkeleita muun muassa aineensiirron vaikutuksesta, passiivoitumisesta, galvaanisesta korroosiosta ja katodisesta suojauksesta [416]. Viimeisinä vuosinaan Wagner tarkasteli myös korkean lämpötilan hapettumisen ja vesiliuoksessa tapahtuvan korroosion yhtäläisyyksiä ja eroja.

8.10 Herbert H. Uhlig

Herbert H. Uhlig (1907-1993) oli amerikkalainen kemisti, joka toimi lähes 30 vuotta Massachusetts Institute of Technologyn professorina. Uhlig väitteli 1932 fysikaalisesta kemiasta MIT:ssä ja lyhyen tutkimuslaitos- ja teollisuusuran jälkeen palasi MIT:hen tutkijaksi 1936. Toisen maailmansodan aikana Uhlig työskenteli 1940-1946 General Electricin tutkimuslaboratoriossa. Uhlig palasi akateemiseen maailmaan 1946 MIT:n metallurgian professoriksi ja korroosiolaboratorion johtajaksi. Tässä toimessa hän oli vuoteen 1972 saakka kunnes jäi eläkkeelle. [418]

MIT:n korroosiotutkimus oli alkanut teollisuuspainotteisena sovelletun kemian laboratoriossa 1900-luvun alussa, mutta lopetettu 1930-luvun laman aikana. Korroosiotutkimus käynnistettiin uudelleen 1935 laitosten välisenä yhteishankkeena, mutta lopetettiin taas sodan ajaksi. Tutkimus käynnistettiin kolmannen kerran 1946, nyt osana metallurgian laitosta. Uhligin johdossa MIT:n Corrosion Laboratory keskittyi perustutkimukseen,

mutta teki samalla tutkimusta teollisuuteen ja valtiolle käyttäen tutkimuksia mahdollisuuksien mukaan opetuksen osana. Korroosion ja korroosioneston opetusta tarvittiin riittävän suuren asiantuntijamäärän kasvattamiseksi väistämättä eteen tulevien teknologisten ongelmien ratkaisemiseksi. Korroosion osajia tulitisiin Uhligin mukaan tarvitsemaan sekä luonnonvarojen säästämiseksi että yritysten taloudellisen tuloksen ja teknisen kehityksen turvaamiseksi. Näihin ajatuksiin nojaten MIT:n Corrosion Laboratory muotoutui maailmanluokan huippuyksiköksi. [415]

Uhligin oma tutkimus oli pääosin perustutkimusta, jossa hänen omien sanojensa mukaan pyrittiin selvittämään miksi metallit syöpyvät ja mitä voidaan tehdä syöpymisnopeuden pienentämiseksi. Uhligin ja hänen tutkimusryhmänsä työ keskittyi varsinkin passivoituvien metallien ominaisuuksiin, pistekorroosioon, jännityskorroosioon, vedyn aiheuttamiin vaurioihin, inhibointiin ja hapettumisen alkuvaiheisiin [418]. Tutkimusjulkaisujen lisäksi Uhlig toimitti käsikirjan *Corrosion Handbook*, jonka ensimmäinen painos ilmestyi 1948. Tähän lähes 1200-sivuisen kirjaan oli Uhligin sanojen mukaan kerätty kaikki hajallaan oleva korroosiotieto yhdeksi käsikirjaksi. Oppikirjaksi tarkoitettu *Corrosion and Corrosion Control* perustui MIT:n korroosion ja korroosionestotekniikan kurssiin, ja sen ensimmäinen painos ilmestyi 1963. Käsikirjasta on tehty kolmas painos 2011 ja oppikirjasta neljäs 2008.

8.11 Marcel Pourbaix

Marcel Pourbaix (1904-1998) oli belgialainen kemisti, joka kehitti materiaalien tasapainoja kuvaavat E-pH-diagrammit eli Pourbaix-diagrammit. Pourbaix-diagrammit ovat termodynaamisiin arvoihin perustuvia tasapainopiirroksia, joiden avulla voidaan tarkastella metallien ja niiden yhdisteiden stabiilisuuksia pH:n ja potentiaalin suhteen. Pourbaix oli yksi CITCE:n eli Comité International de Thermodynamique et de Cinétique Electrochimiques kolmestatoista perustajajäsenestä. CITCE perustettiin 1949 edistämään sähkökemian termodynamiikan ja kinetiikan, eli käytännössä E-pH-diagrammien ja polarisaatiokäyrien hyödyntämistä eri alueilla korrosio mukaan lukien. Pourbaixin mukaan [148] yhtenä CITCE:n tieteellisen työn perustana oli Wagnerin ja Traudin sekapotentialiteorian kuvannut artikkeli vuodelta 1938 [166].

Pourbaix julkaisi neljä teosta termodynamiikan soveltamisesta sähkökemian ja korroosioon: *Thermodynamics of Dilute Aqueous Solutions*, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, *Lectures on Electrochemical Corrosion* sekä *Atlas of Chemical and Electrochemical Equilibria in the Presence of a Gaseous Phase*. ”Thermodynamics”-kirja perustui

Pourbaixin väitöskirjaan, ja siinä kuvattiin E-pH-diagrammien laatiminen ja käyttö. ”Thermodynamics” oli osa Pourbaixin väitöskirjaa rautametallien korroosiosta, ja Pourbaix luovutti ilmeisesti tämän käsikirjoituksen U.R. Evansille kommentoitavaksi Evansin ollessa luennoimassa Ranskassa loppuvuodesta 1939 [413]. Université Libre de Bruxelles ei hyväksynyt Pourbaixin väitöskirjaa 1940, koska ”Thermodynamics”-osan potentiaalien etumerkeistä ei oltu yhtä mieltä. Sodan jälkeen F.E.C. Schefferin ehdotuksesta kiisteltä ”Thermodynamics”-osa irrotettiin väitöskirjasta ja lähetettiin Delftiin yliopistoon. Nyt Pourbaix sai kaksi tutkintoa, toisen Brysselistä ja toisen Delftistä 1945 aiheesta *Thermodynamique des solutions aqueuses diluées. Représentation graphique du rôle du pH et du potentiel* [419]. ”Thermodynamics”-kirja julkaistiin ensin ranskaksi ja sitten englanniksi J.N. Agarin kääntämänä 1949 [167]. Laaja kokoelma tasapainodiagrammeja julkaistiin kirjassa *Atlas d'Equilibres Electrochimiques à 25°C* vuonna 1963, ja sen englanninkielinen painos *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions* 1966. Pourbaix aloitti vuonna 1960 vapaamuotoiset luento- ja keskusteluserjat (”Corrosion Weeks”), joita pidettiin eri puolilla maailmaa. Näiden luentojen materiaali julkaistiin ”Lectures”-kirjana 1973 [419]. Toinen ”Atlas” ilmestyi 1990-luvulla, ja siinä keskityttiin korkeisiin lämpötiloihin ja kaasufaasien vaikutukseen. Marcel Pourbaixin tutkimustyö käsitti termodynamiikan lisäksi käytännön sovelluksia jännityskorroosiosta emäksisissä liuoksissa, inhiboinnista, pintakäsittelytekniikasta, katodisesta suojauksesta, vedenkäsittelytekniikasta sekä käyttövesijärjestelmistä [419].

Marcel Pourbaix oli voimakkaasti sitä mieltä, että korroosiokin on tiedettä eikä pelkästään käytännön kokeiluja ja ratkaisuja. Korroosion taustalla olevat tieteelliset periaatteet eivät ole sen vaikeampia kuin muillakaan aloilla, mutta ne muodostavat monimutkaisen kokonaisuuden. Korroosion ymmärtämiseksi on osattava sähkökemialla, kemialla, metallurgiaa ja rajapintojen fysikaalista kemialla. Tämän lisäksi on hallittava esimerkiksi jännityskorroosioon, korroosioväsymiseen tai vetyhaurauteen liittyen murtumismekaniikkaa ja ydinvoimasovelluksiin liittyen esimerkiksi säteilyn vaikutusta. Pourbaix totesi itse 5th International Corrosion Congress plenary-esitelmässään vuonna 1972, että maailmassa ei ole yhtäkään henkilöä, joka hallitsisi kaikki nämä alueet. [148]

9 Yhteenveto

Korroosiossa metalli reagoi ympäristönsä kanssa. Taustallahan on termodynamiikan toinen pääsääntö, jonka mukaan kaikki etenee vääjäämättä kohti suurinta epäjärjestystä. Metalliesine jossakin käyttötarkoituksessa on vain väliaikainen olotila. Kaikki metallit kärsivät korroosiosta. Jalot metallit, kuten kulta, kestävät paremmin kuin epäjalot metallit, kuten rauta. Kulta kestää ihmisen aikakäsityksessä pitkään kauniina, kun taas rauta on suojaamattomana piankin ruostetta. Joitakin metalleja suojaa niiden pinnalle korroosioreaktioiden seurauksena muodostuva passiivikerros. Esimerkiksi ruostumattomasta teräksestä valmistettuja ruokailuvälineitä ei tarvitse jokaisen tiskauksen jälkeen kiillottaa, jotta ne pysyisivät kauniina. Kun metallit hapettuvat ja liukenevat, ne muuttuvat aluksi pinnaltaan. Korroosion vaikuttaessa pidempään metalliesine kärsii erilaisista vaurioista, kuten kuopista, rei'istä ja halkeamista, ja lopulta se tuhoutuu.

Korroosiolla voidaan tarkoittaa eri yhteyksissä esimerkiksi korroosioreaktioita, muutoksia materiaalin pinnalla tai esineen tai rakenteen tuhoutumista. Korroosion teoria ja korroosionestotekniikka ovat kehittyneet yhdessä teollisen kehityksen kanssa, mutta kuitenkin aina selvästi jäljessä. Teoreettiselta kannalta korrosio on varsin yksinkertainen ilmiö, mutta käytännössä korroosion estäminen on aina työtä vaativaa, usein kallista ja toisinaan mahdotonta. Korrosio voidaan estää joko valitsemalla riittävän kestävä materiaali tai suojaamalla materiaali jollakin keinoin. Useat materiaalit ovat vanhoja ja koeteltuja, mutta uusia materiaaleja ja vanhojen muunnoksia ilmestyy jatkuvasti. Suojaukseen käytettävät keinot, pinnoittaminen, sähköinen suojaus ja inhibointi, ovat vanhoja keksintöjä, mutta nekin kehittyvät koko ajan.

Korroosion teoreettisia selityksiä on ollut antiikin ajoista saakka ainakin kuusi kappaletta, joista jokaisella on yhtymäkohtia nykyisiin sekapotentiaali-teoriaan ja passivoitumiseen. Jopa vanhimmissa Platonin ja Stahlin teorioissa on löydettävissä nykykäsityksen mukaisia ajatuksia. Jos Platonin ajatukset maan pyrkimisestä ulos metallista käsitettäisiin metallin muuttumiseksi takaisin yhdisteikseen ja Stahlin Flogiston-teoria energian vapautumiseksi, näillä teorioilla on yhtymäkohtia nykyisen korroosiokäsityksen kanssa.

Väittely korroosion teoreettisesta taustasta kesti yli 150 vuotta varhaimman teorian ollessa Lavoisierin hapen aiheuttama korroosio ja viimeimmän Wagnerin ja Traudin sekapotentialiteoria. Korroosion teorian hahmottuminen ja hyväksyntä kesti kauan, koska eri näkemykset kattoivat kukin vain osan koko korroosioilmiöstä. Lavoisier oli oikeassa esittäessään hapen aiheuttavan korroosion, koska happi on yleisin hapetin. Happojen aiheuttaman korroosion kannattajat olivat oikeassa, koska pelkistävässä hapoissa vety toimii hapettimena. Sama pätee myös vetyperoksiditeoriaan. Mikrobiologisen teorian kannattajat olivat hekin oikeassa, koska bakteerit tuottavat esimerkiksi aineenvaihdunnallaan happoja, jotka vuorostaan käynnistävät happojen aiheuttaman korroosion. 1900-luvun alussa elektrolyyttisen korroosioteorian kannattajat kykenivät kuvaamaan korroosiota anodisen ja katodisen reaktion yhteisvaikutuksena.

Elektrolyyttinen korroosiot teoria muotoutui 1910-luvulla pohjautuen Whitneyin artikkeliin vuodelta 1903. Elektrolyyttisestä korroosiot teoriasta puuttui sekapotentialiteorian mukainen ajatus erillisestä anodi- ja katodireaktiosta, mikä hidasti teorian hyväksymistä. Sekapotentialiteoriaan johtaneita ajatuksia kehitettiin muun muassa Evansin, Bengoughin ja Splerin johdolla 1920-1930-luvuilla. Sekapotentialiteorian muotoilivat Wagner ja Traud 1938, mutta teorian yleistyminen tapahtui vasta Sternin ja Gearyn vuonna 1957 julkaiseman artikkelin jälkeen.

Passivoituminen havaittiin ilmiönä 1700-luvulla, sitä alettiin tutkia 1800-luvun alussa ja ilmiön pääpiirteet selvitettiin 1930- ja 1940-luvulla. Oksidikerros passivoitumisen aikaansaajana osoitettiin korroosionopeusmittauksilla ja ellipsometrialla. Passiivikerroksen kasvu osoitettiin kineettisillä kokeilla seuraamalla virran muutosta. 1940-luvulla Pourbaix osoitti passivoitumisen ja yhdisteiden termodynaamisen stabiiliuden välisen yhteyden. Passiivikerrosten muodostuminen, rakenne ja tuhoutuminen sekä näiden vaikutus metallien korroosionkestävyyteen on edelleen voimakkaan tutkimuksen kohteena.

Erilaisiin korroosiomuotoihin liittyvä teoreettinen tietämys on kehittynyt hitaammin kuin korroosion yleinen teoria tai korroosionestotekniikka. Yleiseen korroosioon vaikuttavat tekijät, kuten katodireaktion voimakkuus, sekapotentialiteoria ja passivoituminen, opittiin 1930- ja 1940-luvuilla. Galvaanisen korroosion erityispiirteet hahmotteli jo Sir Humphry Davy 1820-luvulla, ja pinta-alasuhteen ja korroosionopeuksien vaikutus selvitettiin tarkemmin Saksassa 1900-luvun alussa ja Yhdysvalloissa hieman myöhemmin. Muiden paikallisen korroosiomuotojen ymmärtämiseen kuluiakin enemmän aikaa, eikä kaikista olla vielä kukaan varmoja. Rakokorroosion happipitoisuuseroihin perustuva mekanismi todettiin 1930-luvulla, mutta raon muodon ja koon vaikutusta sekä muiden mekanismien tutkimusta on

tehty runsaasti 1950-luvulta alkaen. Passivoituvien metallien pistekorroosion merkittävät mallit ovat kehittyneet 1970-luvulta alkaen, mutta niidenkin taustalla on edeltävien vuosikymmenien aikana tehty tutkimustyö. Valikoivaa liukenemista alettiin tutkia höyrykoneiden lauhduttimien sinkinkatoon liittyen 1900-luvun alussa, ja tässäkin tapauksessa teknisiä ratkaisuja kehitettiin paljon aikaisemmin kuin korroosiomekanismi selvitettiin. Jännityskorroosiolle on vuosikymmenien aikana esitetty useita teorioita, ja ilmeisesti kaikki jännityskorroosion tapaukset selittävää teoriaa ei ole.

Käytännön ratkaisuja havaittuihin korroosio-ongelmiin kehitettiin nopeammin kuin teoreettinen näkemys ehti muotoutua. 1900-luvulla käytännön ratkaisuihin panostettiin erityisesti Manner-Euroopassa ja Yhdysvalloissa. Teoreettista taustaa kehitettiin varsinkin Englannissa ja Saksassa. Korroosionestomenetelmien kehittyminen eteni pitkään pääasiassa käytännön ongelmien ratkaisuna. Vasta sähkökemiallisten reaktioiden ja sekapotentialiteorian hyväksyminen antoi työkalut korroosioneston ja sen menetelmien tieteelliseen tutkimukseen. Tämä muutos ajattelutavassa tapahtui eri puolilla maailmaa pikku hiljaa 1930-1950-lukujen aikana. 1960-luvulla korroosion sähkökemiallinen mekanismi oli vakiinnuttanut asemansa.

Tätä katsausta laatiessa tuli hyvin voimakkaasti esille tietynlainen tiedon laimeneminen. Useassa käsikirjassa ja artikkelissa esitetään riippuvuuksia ja tulkintoja perustuen vanhoihin koetuloksiin, jotka on lainattu jostakin toissijaisesta lähteestä, ne taas edelleen jostain muualta, ja tämä ketju voi olla pitkä. Näissä lainausten ketjuissa jää aina pois yksityiskohtia, joita kukin kirjoittaja ei ole pitänyt tärkeinä. Alkuperäisten lähteiden hakeminen ja tarkastelu on edelleen perusteltua, ja usein kustantajien sähköiset arkistot ja erilaiset vapaat tietopankit antavat siihen mahdollisuuden.

10 Kirjallisuusviitteet

1. Koch, G.H., Brongers, M.P.H., Thompson, N.G., *et al.*, Corrosion Cost and Preventive Strategies in the United States. FHWA-RD-01-156, Federal Highway Administration, 2001. 771 s.
2. Lynes, W., Some Historical Developments Relating to Corrosion. Journal of the Electrochemical Society 98 (1951) 1, s. 3C-10C.
3. Morgan, J.H., Cathodic Protection (2nd edition). NACE International, Houston, 1987, 558 s.
4. Seelmeyer, G., Wichtige Daten aus der Geschichte der Korrosion bis 1900. Teoksessa Korrosion und Korrosionsschutz, ed. Tödt, F. Walter de Gruyter & Co, Berlin, 1955, s. 1054-1057.
5. von Baeckmann, W., Schwenk, W., Handbuch des katodischen Korrosionsschutzes. Verlag Chemie, Weinheim, 1971, 422 s.
6. Leyerzapf, H., Zur Bedeutung und Geschichte des Wortes "Korrosion". Werkstoffe und Korrosion 36 (1985) 2, s. 88-96.
7. Observations Made by a Curious and Learned Person, Sailing from England, to the Caribe-Islands. Philosophical Transactions 2 (1666-1667) s. 493-500.
8. Glanvill, J., Observations Concerning the Bath-Springs, Communicated by Mr. Joseph Glanvill, in a Letter to the Publisher Dated June 16. 1669: At the Bath. Philosophical Transactions 4 (1669) s. 977-982.
9. Boyle, R., Experiments and Notes about the Mechanical Origine or Production of Corrosiveness and Corrosibility. R. Davis bookseller, London, 1675, 69 s.
10. Habashi, F., The discovery of metals, part 1. CIM Bulletin 87 (1994) 4, s. 69-74.
11. Renner, H., Gold. Teoksessa Handbook of Extractive Metallurgy, Volume 3, ed. Habashi, F. Wiley-VCH, Weinheim, 1997, s. 1183-1213.
12. Tylecote, R., A History of Metallurgy. The Metals Society, Lontoo, 1976, 182 s.
13. Enghag, P., Encyclopedia of the Elements. Wiley-VCH, Weinheim, 2004, 1243 s.
14. Habashi, F., Gold through the ages. CIM Bulletin 88 (1995) 990, s. 60-69.
15. Fabian, H., Richardson, H., Habashi, F., *et al.*, Copper. Teoksessa Handbook of Extractive Metallurgy, Volume 2, ed. Habashi, F. Wiley-VCH, Weinheim, 1997, s. 491-579.
16. Austin, L.S., The metallurgy of the common metals, gold, silver, iron (and steel), copper, lead and zinc. John Wiley & sons, New York, 1921, 615 s. Saatavissa: <http://www.archive.org/details/metallurgycommoo4austgoog>.

17. Ulke, T., Modern electrolytic copper refining. John Wiley & sons, New York, 1903, 170 s. Saatavissa: <http://www.archive.org/details/modernelectrolytooulkerich>.
18. Gore, G., The art of the electrolytic separation of metals. D. van Nostrand company, New York, 1894, 301 s. Saatavissa: <http://www.archive.org/details/artofelectrolytioogorerich>.
19. Newton, J., Wilson, C.L., Metallurgy of Copper. John Wiley & Sons, New York, 1942, 518 s.
20. Law, E.F., Alloys and their industrial applications. Charles Griffin, London, 1919, 332 s.
21. Toncourt, M., Steel, History. Teoksessa Handbook of Extractive Metallurgy, Volume 1, ed. Habashi, F. Wiley-VCH, Weinheim, 1997, s. 274-282.
22. Pigott, V.C., Iron versus Bronze for edge tools and weapons. JOM 44 (1992) 8, s. 42-46.
23. Stansbie, J.H., Iron and steel. D. van Nostrand Company, New York, 1908, 375 s. Saatavissa: <http://www.archive.org/details/ironsteeloostanrich>.
24. Hood, C., Iron and steel, their production and manufacture. Isaac Pitman & sons, London, 1911, 150 s. Saatavissa: <http://www.archive.org/details/ironsteeltheirproohoodrich>.
25. Blake, W.P., Vienna International Exhibition, 1873. Report on Iron and Steel. Government printing office, Washington, 1876, 309 s. Saatavissa: <http://www.archive.org/details/reportonironandooblakgoog>.
26. Campbell, H.H., The manufacture and properties of iron and steel. McGraw-Hill Book Company, New York, 1907, 639 s. Saatavissa: <http://www.archive.org/details/manufacturepropeoocampuoft>.
27. Friend, J.N., The corrosion of iron and steel. Longmans, Green & Co, London, 1911, 300 s. Saatavissa: <http://www.archive.org/details/corrosionofironsoofrierich>.
28. Steel Statistical Yearbook 1990. International Iron and Steel Institute, Brussels, 1990. 63 s. Saatavissa: <http://worldsteel.org/statistics/statistics-archive.html>.
29. Cobb, H.M., The History of Stainless Steel. ASM International, Materials Park, Ohio, 2010, 359 s.
30. Kerfoot, D.G.E., Strassburg, F.W., Lascelles, K., *et al.*, Nickel. Teoksessa Handbook of Extractive Metallurgy, Volume 2, ed. Habashi, F. Wiley-VCH, Weinheim, 1997, s. 715-791.
31. Macdonald, D.D., Passivity - the key to our metals-based civilization. Pure and Applied Chemistry 71 (1999) 6, s. 951-978.
32. Hatfield, W.H., The corrosion of industrial metals. Transactions of the Faraday Society 19 (1923) s. 159-168.
33. Merriman, C.C., Bahr, D.F., Norton, M.G., Environmentally Induced Failure of Gold Jewelry Alloys. Gold Bulletin 38 (2005) 3, s. 113-119.
34. Hernberg, S., Lead Poisoning in a Historical Perspective. American Journal of Industrial Medicine 38 (2000) s. 244-254.
35. Revie, W.R., Uhlig, H.H., Corrosion and Corrosion Control. John Wiley & Sons, Hoboken, 2008, 490 s.

36. Frost, P.C., Littauer, E., Wesson, H.C., Lead and Lead Alloys. Teoksessa Shreir's Corrosion, Volume 1 Metal/Environment Reactions, ed. Shreir, L.L., Jarman, J.A., Burstein, G.T. Butterworth Heinemann, Oxford, 1994, s. 4:76-4:97.
37. Newman, J., Metallic Structures: Corrosion and Fouling and Their Prevention. E & F.N. Spon, London, 1896, 374 s. Saatavissa: <http://www.archive.org/details/metallicstructu00newmgoog>.
38. Bingeman, J.M., Bethel, J.P., Goodwin, P., *et al.*, Copper and other sheathing in the Royal Navy. The International Journal of Nautical Archaeology 29 (2000) 2, s. 218-229.
39. The history of the prevention of fouling. Teoksessa Marine fouling and its prevention. Contribution No. 580 from the Woods Hole Oceanographic Institution, ed. U.S. Naval Institute, Annapolis, Maryland, 1952, s. 211-223.
40. Uhlig, H.H., Corrosion Handbook. John Wiley & Sons, New York, 1948, 1188 s.
41. Sabin, A.H., The industrial and artistic technology of paint and varnish. John Wiley & Sons, New York, 1904, 372 s. Saatavissa: <http://www.archive.org/details/industrialartistoosabirich>.
42. Evans, U.R., The Mechanism of the So-called "Dry Corrosion" of Metals. Transactions of the Faraday Society 19 (1923) s. 201-212.
43. Vernon, W.H.J., First (experimental) report to the Atmospheric Corrosion Research Committee (of the British Non-Ferrous Metals Research Association). Transactions of the Faraday Society 19 (1924) s. 839-900.
44. Speller, F.N., Corrosion Causes and Prevention – an Engineering Problem. McGraw-Hill, New York, 1935, 694 s.
45. Habashi, F., Mining, Metallurgy and the Industrial Revolution, part 2. CIM Bulletin 98 (2005) 1089, s. 80-82.
46. Biezma, M.V., F, S., Collapse of Steel Bridges. Journal of Performance of Constructed Facilities 21 (2007) 5, s. 398-405.
47. Wood, M.P., Rustless coatings; corrosion and electrolysis of iron and steel. John Wiley & Sons, New York, 1905, 432 s. Saatavissa: <http://www.archive.org/details/rustlesscoatings00wooduoft>.
48. Betti, R., West, A.C., Vermaas, G., *et al.*, Corrosion and Embrittlement in High-Strength Wires of Suspension Bridge Cables. Journal of Bridge Engineering 10 (2005) 2, s. 151-162.
49. Suzumura, K., Nakamura, S., Environmental Factors Affecting Corrosion of Galvanized Steel Wires. Journal of Materials in Civil Engineering 16 (2004) 1, s. 1-7.
50. Andés, L.E., Iron corrosion, anti-fouling and anti-corrosive paints. D. Van Nostrand Company, New York, 1900, 275 s. Saatavissa: <http://www.archive.org/details/ironcorrosionanooandgoog>.
51. Walker, F.M., Iron's contribution to modern shipbuilding. Metals and Materials 6 (1990) 12, s. 778-782.
52. Young, C.F.T., The fouling and corrosion of iron ships: their causes and means of prevention, with the mode of application to the existing iron-clads. The London Drawing Association, London, 1867, 212 s. Saatavissa: <http://www.archive.org/details/cu31924030903565>.

53. Corner, J.T., Some practical experience with corrosion of metals. *Journal of the Institute of Metals* 5 (1911) 1, s. 115-126.
54. Thurston, R.H., *Steam-boiler explosions. In theory and practice.* John Wiley & Sons, New York, 1903, 178 s. Saatavissa: <http://www.archive.org/details/steamboilerexploothurrich>.
55. Mallet, R., First Report upon Experiments, instituted at the request of the British Association, upon the Action of Sea and River Water, whether clear or foul, and at various temperatures, upon Cast and Wrought Iron. Teoksessa Report on the eighth meeting of the British Association for the Advancement of Science, ed. British Association for the Advancement of Science, Newcastle, 1838, s. 253-311.
56. Mallet, R., Second Report upon the Action of Air and Water, whether fresh or salt, clear or foul, and at various temperatures, upon Cast Iron, Wrought Iron, and Steel. Teoksessa Report on the tenth meeting of the British Association for the Advancement of Science, ed. British Association for the Advancement of Science, Glasgow, 1840, s. 221-308.
57. Mallet, R., Third Report upon the Action of Air and Water, whether fresh or salt, clear or foul, and of various Temperatures, upon Cast Iron, Wrought Iron, and Steel. Teoksessa Report on the thirteenth meeting of the British Association for the Advancement of Science, ed. British Association for the Advancement of Science, Cork, 1843, s. 1-53.
58. Cushman, A.S., Gardner, H.A., *The Corrosion and Preservation of Iron and Steel.* McGraw-Hill Book Company, New York, 1910, 373 s. Saatavissa: <http://www.archive.org/details/corrosionandpreoogardgoog>.
59. Sang, A., *The Corrosion of Iron and Steel.* McGraw-Hill, New York, 1910, 141 s. Saatavissa: <http://www.archive.org/details/corrosionofironsoosangrich>.
60. Schweitzer, P.A., *Paint and Coatings, Applications and Corrosion Resistance.* CRC Press, Boca Raton, FL, 2006, 652 s.
61. Weldon, D.G., *Failure Analysis of Paints and Coatings.* John Wiley & Sons, Chichester, 2002, 291 s.
62. Lamesch, J., L'histoire mondiale de la galvanisation. *La Revue de Métallurgie* 102 (2005) 2, s. 119-126.
63. Porter, F.C., *Corrosion resistance of zinc and zinc alloys.* Marcel Dekker, New York, 1994, 523 s.
64. Smith, B.W., *60 centuries of copper.* Copper Development Association, London, 1965, 96 s.
65. Fitzgerald, K.P., Nairn, J., Skennerton, G., *et al.*, Atmospheric corrosion of copper and the colour, structure and composition of natural patinas on copper. *Corrosion Science* 48 (2006) s. 2480–2509.
66. *The Invention of Protective Devices.* Teoksessa Marine fouling and its prevention. Contribution No. 580 from the Woods Hole Oceanographic Institution, ed. U.S. Naval Institute, Annapolis, Maryland, 1952, s. 224-229.
67. *An encyclopedia of the history of technology*, ed. McNeil, I. Routledge, London, 1990, 1062 s.
68. Ferguson, J.F., von Franqué, O., Schock, M.R., *Corrosion of Copper in Potable Water Systems.* Teoksessa Internal Corrosion of Water Distribution Systems, ed. Kozyra, M.K. American Water Works Association, Denver, 1996, s. 231-268.

69. Bengough, G.D., A Report to the Corrosion Committee of the Institute of Metals. Journal of the Institute of Metals 5 (1911) 1, s. 28-88. Saatavissa: <http://www.archive.org/details/journalinsto5inst>.
70. Christie, W.W., Boiler-waters, scale, corrosion, foaming. D. van Nostrand Company, New York, 1906, 235 s. Saatavissa: <http://www.archive.org/details/boilerwatersscaloochririch>.
71. Mantell, C.L., Corrosion of tin and its alloys. Transactions of the AIME, Institute of Metals Division (1929) s. 111-148.
72. Toch, M., The eletrolytic corrosion of structural steel. Transactions of the American Electrochemical Society 9 (1906) s. 77-88.
73. Rogers, T.H., Marine Corrosion. William Cloves and Sons, London, 1968, 307 s.
74. Vargel, C., Corrosion of aluminium. Elsevier, Amsterdam, 2004, 626 s.
75. Richards, J.W., Aluminium: Its History, Occurrence, Properties, Metallurgy and Applications, Including Its Alloys. Henry Carey Baird & co., Philadelphia, 1890, 511 s. Saatavissa: <http://archive.org/details/aluminiumithistoorichrich>.
76. Steinmetz, J.A., Note on corrosion of aluminum. Transactions of the American Electrochemical Society 3 (1903) s. 217-219. Saatavissa: <http://archive.org/details/transactionsame68unkngoog>.
77. Dwight, J., Aluminium Design and Construction. E & FN Spon, London, 1999, 295 s.
78. Hardouin Duparc, O., Alfred Wilm and the beginnings of Duralumin. Zeitschrift für Metallkunde 96 (2005) 4, s. 398-404.
79. The Book of Stainless Steels, ed. Thum, E.E. The American Society for Metals, Cleveland, Ohio, 1935, 787 s.
80. Monypenny, J.H.G., Stainless Iron and Steel. Chapman & Hall, London, 1951, 524 s.
81. Patel, S., A Century of Discoveries, Inventors, and New Nickel Alloys. JOM 58 (2006) 9, s. 18-20.
82. Shoemaker, L., Smith, G., A Century of Monel Metal: 1906–2006. JOM (2006) 9, s. 22-26.
83. Galen Hodge, F., The history of solid-solution-strengthened Ni alloys for aqueous corrosion service JOM 58 (2006) 9, s. 28-31.
84. Watt, A., Philip, A., Electro-plating and Electro-refining of Metals. Van Nostrand, New York, 1902, 677 s. Saatavissa: <http://www.archive.org/details/electroplatingaooowattgoog>.
85. Langbein, G., Electro-deposition of Metals. Hodder & Stoughton, London, 1920, 863 s. Saatavissa: <http://www.archive.org/details/electrodepositiooolanguoft>.
86. Persson, L., Sandberg, O., Galvanoteknikens historia. Teoksessa Lärobok i elektrolytisk och kemisk ytbehandling ed. Ekström, G. Ytforum Förlag, Falköping, 1994, s. 5-31.
87. ASM Specialty Handbook: Nickel, Cobalt, and Their Alloys, ed. Davis, J.R. ASM International, Materials Park, Ohio, 2000, 421 s.
88. Titanium and Titanium Alloys. Fundamentals and Applications, ed. Leyens, C., Peters, M. Wiley-VCH, Weinheim, 2003, 513 s.

89. Logan, H.L., The Stress Corrosion of Metals. John Wiley and Sons, New York, 1966, 306 s.
90. Dubpernell, G., Evidence of the use of primitive batteries in antiquity. Teoksessa Selected topics in the history of electrochemistry, ed. Dubpernell, G., Westbrook, J. The Electrochemical Society, Princeton, 1978, s. 1-22.
91. von Handorf, D.E., The Baghdad battery - myth or reality? Plating and Surface Finishing (USA) 89 (2002) 5, s. 84-87.
92. Smith, C., The beginnings of industrial electrometallurgy. Teoksessa Selected topics in the history of electrochemistry, ed. Dubpernell, G., Westbrook, J. The Electrochemical Society, Princeton, 1978, s. 360-405.
93. Pense, A.W., The decline and fall of Roman *Denarius*. Materials Characterization 29 (1992) s. 213-222.
94. Giovanelli, G., Natali, S., Bozzini, B., Silver coated lead coins: An appraisal of ancient technology. Journal of Applied Electrochemistry 36 (2006) s. 951-956.
95. Brazier, M.A.B., Biological electricity. Teoksessa Selected topics in the history of electrochemistry, ed. Dubpernell, G., Westbrook, J. The Electrochemical Society, Princeton, 1978, s. 23-37.
96. Heilbron, J., Volta's path to the battery. Teoksessa Selected topics in the history of electrochemistry, ed. Dubpernell, G., Westbrook, J. The Electrochemical Society, Princeton, 1978, s. 39-65.
97. Ross, S., The story of Volta potential. Teoksessa Selected topics in the history of electrochemistry, ed. Dubpernell, G., Westbrook, J. The Electrochemical Society, Princeton, 1978, s. 257-270.
98. Arrhenius, S., Text-book of electrochemistry. Longmans, Green & Co, London, 1902, 344 s.
99. Gore, G., The Art of Electro-metallurgy Including All Known Processes of Electro-deposition. D. Appleton & Co, New York, 1877, 391 s. Saatavissa: <http://www.archive.org/details/artelectrometalo4goregoog>.
100. Wahl, D., Eine kleine Geschichte der Elektrochemie - Teil 1. Galvanotechnik 103 (2005) 7, s. 1600-1610.
101. Volta, A., On the electricity excited by the mere contact of conducting substances of different kinds. Philosophical Transactions of the Royal Society of London (1776-1886) 90, s. 403-431. Saatavissa: <http://electrochem.cwru.edu/estir/hist/hist-01-Volta-1.pdf>.
102. Nicholson, W., Carlisle, A., Account of the new Electrical or Galvanic Apparatus of Sig. Alex. Volta and Experiments performed with the same. Journal of Natural Philosophy, Chemistry and the Arts 4 (1801) s. 179-187. Saatavissa: <http://electrochem.cwru.edu/estir/hist/hist-38-Nicholson-dl.pdf>.
103. Cruickshank, W., Some Experiments and Observations on Galvanic Electricity. Journal of Natural Philosophy, Chemistry and the Arts 4 (1801) s. 187-191.
104. Fabbroni, G.V.M., Upon the Action of Different Metals on Each Other at the Common Temperature of the Atmosphere. Nicholson's Journal of Natural Philosophy, Chemistry, and the Arts 3 (1799) s. 308-310.
105. Fabbroni, G.V.M., Upon the Action of Different Metals on Each Other at the Common Temperature of the Atmosphere and upon the Explanation of Certain Galvanic

- Phenomena. Nicholson's Journal of Natural Philosophy, Chemistry, and the Arts 4 (1801) s. 120-127.
106. Ostwald, W., Elektrochemie: Ihre Geschichte und Lehre. Veit, Leipzig, 1896, 1151 s. Saatavissa: <http://openlibrary.org/books/OL6935297M/Elektrochemie>.
 107. Dibner, B., Oersted, Ampere, Ohm. Teoksessa Selected topics in the history of electrochemistry, ed. Dubpernell, G., Westbrook, J. The Electrochemical Society, Princeton, 1978, s. 142-149.
 108. Wetzels, W., J.W. Ritter: The beginnings of electrochemistry in Germany. Teoksessa Selected Topics in the History of Electrochemistry, ed. Dubpernell, G., Westbrook, J. The Electrochemical Society, Princeton, 1978, s. 68-73.
 109. Ritter, J.W., Neue Versuche und Bemerkungen über den Galvanismus. Annalen der Physik 16 (1804) s. 293-335.
 110. Wetzels, W., J.W. Ritter: Electrolysis with the Volta-pile. Teoksessa Selected Topics in the History of Electrochemistry, ed. Dubpernell, G., Westbrook, J. The Electrochemical Society, Princeton, 1978, s. 77-83.
 111. Davy, H., The Bakerian Lecture: On the Relations of Electrical and Chemical Changes. Philosophical Transactions of the Royal Society of London (1776-1886) 116 (1826) s. 383-422.
 112. Hudson, J., Suurin tiede, Kemian historia. Art House, Helsinki, 1995, 420 s.
 113. Faraday, M., Experimental Researches in Electricity. Seventeenth Series. Philosophical Transactions of the Royal Society of London (1776-1886) 130 (1840) s. 93-127.
 114. Dubpernell, G., Reference electrodes and the development of the pH scale. Teoksessa Selected topics in the history of electrochemistry, ed. Dubpernell, G., Westbrook, J. The Electrochemical Society, Princeton, 1978, s. 294-298.
 115. Lewis, G.N., Randall, M., Thermodynamics and the free energy of chemical substances. McGraw-Hill Book Company, New York, 1923, 653 s.
 116. Danneel, H., Electrochemistry I. Theoretical Electrochemistry and its Physico-Chemical Foundations. John Wiley & Sons, New York, 1907, 181 s. Saatavissa: <http://www.archive.org/details/electrochemistryoodannrich>.
 117. deBethune, A.J., The Electrochemical Thermodynamics of J. Willard Gibbs and the Stockholm Conventions. The Gibbs-Stockholm Electrode Potential. Journal of the Electrochemical Society 102 (1955) 12, s. 288C-292C.
 118. Gore, G., On Some Relations of Chemical Corrosion to Voltaic Current. Proceedings of the Royal Society of London (1854-1905) 36 (1884) s. 331-340.
 119. Wollaston, W.H., Experiments on the Chemical Production and Agency of Electricity. Philosophical Transactions of the Royal Society of London (1776-1886) 91 (1801) s. 427-434.
 120. Fullmer, J., Humphry Davy, Electrochemist. Teoksessa Selected topics in the history of electrochemistry, ed. Dubpernell, G., Westbrook, J. The Electrochemical Society, Princeton, 1978, s. 88-99.
 121. Davy, H., The Bakerian Lecture: On Some Chemical Agencies of Electricity. Philosophical Transactions of the Royal Society of London (1776-1886) 97 (1807) s. 1-56.

122. Faraday, M., Experimental Researches in Electricity. Third Series. Philosophical Transactions of the Royal Society of London (1776-1886) 123 (1833) s. 23-54.
123. Faraday, M., Experimental Researches in Electricity. Fifth Series. Philosophical Transactions of the Royal Society of London (1776-1886) 123 (1833) s. 675-710.
124. Faraday, M., Experimental Researches in Electricity. Seventh Series. Philosophical Transactions of the Royal Society of London (1776-1886) 124 (1834) s. 77-122.
125. Hutton, R.S., Faraday and his electrochemical researches. Transactions of the American Electrochemical Society 64 (1933) 1, s. 13-30.
126. Ross, S., Faraday Consults the Scholars: The Origins of the Terms of Electrochemistry. Notes and Records of the Royal Society of London (1938-1996) 16 (1961) 2, s. 187-220.
127. von Helmholtz, H., The Modern Development of Faraday's Conception of Electricity. Journal of the Chemical Society, Transactions 39 (1881) s. 277-304.
128. Towns, M., Davenport, D.A., From electrochemical equivalency to a mole of electrons: The evolution of the Faraday. Bulletin for the History of Chemistry (1991) 11, s. 92-100.
129. Lehfeldt, R.A., Moore, T.S., Electro-chemistry Part 1, General Theory. Longmans, Green, and Co, London, 1908, 268 s. Saatavissa: <http://www.archive.org/details/electrochemistryroboolehfrich>.
130. Lüpke, R.T.W., Bose, E., Grundzüge der Elektrochemie auf experimenteller Basis. Verlag von Julius Springer, Berlin, 1907, 266 s. Saatavissa: <http://www.archive.org/details/grundzgederelekoobosegoog>.
131. Hiebert, E., Nernst and electrochemistry. Teoksessa Selected topics in the history of electrochemistry, ed. Dubpernell, G., Westbrook, J. The Electrochemical Society, Princeton, 1978, s. 180-200.
132. Nernst, W., Die elektromotorische Wirksamkeit der Ionen. Zeitschrift für physikalische Chemie, Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre 4 (1889) s. 129-181. Saatavissa: <http://electrochem.cwru.edu/estir/hist/hist-13-Nernst-1.pdf>.
133. Haber, F., Grundriss der technischen Elektrochemie auf theoretischer Grundlage. R. Oldenbourg, München, 1898, 573 s. Saatavissa: <http://www.archive.org/details/grundrissdertecoohabegooq>.
134. Caspari, W.A., Ueber elektrolytische Gasentwicklung. Zeitschrift für physikalische Chemie, Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre 30 (1899) s. 89-97. Saatavissa: <http://electrochem.cwru.edu/estir/hist/hist-84-Caspari.pdf>.
135. Tafel, J., Über die Polarisation bei kathodischer Wasserstoffentwicklung. Zeitschrift für physikalische Chemie, Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre 50 (1905) s. 641-712. Saatavissa: <http://electrochem.cwru.edu/estir/hist/hist-16-Tafel-1.pdf>.
136. Burstein, G.T., A hundred years of Tafel's Equation: 1905–2005. Corrosion Science 47 (2005) s. 2858-2870.
137. Inzelt, G., Milestones of the development of kinetics of electrode reactions. Journal of Solid State Electrochemistry 15 (2011) 7-8, s. 1373–1389.
138. Bard, A.J., Faulkner, L.R., Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications. John Wiley & Sons, New York, 2001, 833 s.

139. Butler, J.A.V., Studies in heterogeneous equilibria. Part I. Conditions at the boundary surface of crystalline solids and liquids and the application of statistical mechanics. Transactions of the Faraday Society 19 (1924) s. 659-665.
140. Butler, J.A.V., Studies in heterogeneous equilibria. Part III. A kinetic theory of reversible oxidation potentials at inert electrodes. Transactions of the Faraday Society 19 (1924) s. 734-739.
141. Petrii, O.A., Nazmutdinov, R.R., Bronshtein, M.D., *et al.*, Life of the Tafel equation: Current understanding and prospects for the second century. Electrochimica Acta 52 (2007) s. 3493–3504.
142. Erdey-Grúz, T., Volmer, M., Zur Theorie der Wasserstoffüberspannung. Zeitschrift für physikalische Chemie, Abteilung A 150 (1930) s. 203-213. Saatavissa: <http://electrochem.cwru.edu/estir/hist/hist-34-Volmer-1.pdf>.
143. Levich, B.G., The Theory of Concentration Polarization. Acta Physicochimica U. R. S. S. 17 (1942) 5-6, s. 257-307. Saatavissa: <http://electrochem.cwru.edu/estir/hist/hist-83-Levich.pdf>.
144. Stern, O., Zur Theorie der elektrolytischen Doppelschicht. Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie 30 (1924) 21, s. 508-516. Saatavissa: <http://electrochem.cwru.edu/estir/hist/hist-81-OStern.pdf>.
145. Frumkin, A.N., Wasserstoffüberspannung und Struktur der Doppelschicht. Zeitschrift für physikalische Chemie, Abteilung A, Chemische Thermodynamik, Kinetik, Elektrochemie, Eigenschaftslehre 164A (1933) s. 121-133. Saatavissa: <http://electrochem.cwru.edu/estir/hist/hist-82-Frumkin.pdf>.
146. Hickling, A., Studies in electrode polarisation. Part IV.—The automatic control of the potential of a working electrode. Transactions of the Faraday Society 38 (1942) s. 27-33.
147. von Fraunhofer, J.A., Banks, C.H., Potentiostat and its Applications. Butterworths, London, 1972, 254 s.
148. Pourbaix, M., Applications of electrochemistry in corrosion science and in practice. 5th International Congress on Metallic Corrosion, 21-27.5.1972, Tokio. NACE, 1974, s. 17-48.
149. Stern, M., Geary, A.L., Electrochemical Polarization I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves. Journal of the Electrochemical Society 104 (1957) 1, s. 56-63.
150. Davy, H., An Account of Some Galvanic Combinations, Formed by the Arrangement of Single Metallic Plates and Fluids, Analogous to the New Galvanic Apparatus of Mr. Volta. Philosophical Transactions of the Royal Society of London (1776-1886) 91 (1801) s. 397-402.
151. Schallenberg, R., Batteries used for Power Generation During the Nineteenth Century. Teoksessa Selected topics in the history of electrochemistry, ed. Dubpennell, G., Westbrook, J. The Electrochemical Society, Princeton, 1978, s. 341-359.
152. Van Horne, J.H., Modern Electroplating. George K. Hazlitt & Co, Chicago, 1897, 189 s. Saatavissa: <http://archive.org/details/modernelectroplaoovanh>.
153. Planté, G., The Storage of Electrical Energy and Researches in the Effects Created by Currents Combining Quantity with High Tension. Paul Bedford Publications, 1889, 268 s. Saatavissa: <http://www.archive.org/details/storageofelectrio31249mbp>.

154. Kurzweil, P., Gaston Planté and his invention of the lead–acid battery—The genesis of the first practical rechargeable battery. *Journal of Power Sources* 195 (2010) s. 4424–4434.
155. Dolezalek, F., *The Theory of the Lead Accumulator (Storage Battery)*. John Wiley & Sons, New York, 1904, 241 s. Saatavissa: <http://www.archive.org/details/theoryleadaccumooendegoog>.
156. Faraday, M., *Experimental Researches in Electricity*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London (1776-1886) 122 (1832) s. 125-162.
157. Hunt, L., The Early History of Gold Plating. *Gold Bulletin* 6 (1973) 1, s. 16-27.
158. De la Rue, W., On Voltaic Electricity, and on the effects of a Battery charged with Sulphate of Copper. *Philosophical Magazine, Annals of Philosophy, and Journal of Science* 9 (1836) s. 484-487.
159. Bird, G., Observations on the Electro-Chemical Influence of Long-Continued Electric Currents of Low Tension. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* (1776-1886) 127 (1837) s. 37-45.
160. Bird, G., Observations on the Crystallization of Metals by voltaic action, independent of the proximity of metallic electrodes. Report of the seventh meeting of the British Association for the Advancement of Science 6 (1838) s. 45-47.
161. Jacobi, M., On the Method of producing Copies of engraved Copper-plates by Voltaic Action. *London and Edinburgh Philosophical Magazine and Journal of Science* 15 (1839) s. 161-165.
162. Ralston, O.C., *Electrolytic deposition and hydrometallurgy of zinc*. McGraw-Hill, New York, 1921, 201 s. Saatavissa: <http://www.archive.org/details/electrolyticdepo1ralsgoog>.
163. Betts, A.G., *Lead refining by electrolysis*. John Wiley & Sons, New York, 1908, 394 s. Saatavissa: <http://www.archive.org/details/leadrefiningbyelooobettrich>.
164. Evans, U.R., Historical Note. *Teoksessa An introduction to metallic corrosion*, ed. Edward Arnold, London, 1963, s. 217-227.
165. Whitman, G.W., Russell, R.P., Altieri, V.J., Effect of Hydrogen-Ion Concentration on the Submerged Corrosion of Steel. *Industrial and Engineering Chemistry* 16 (1924) 7, s. 665-670.
166. Wagner, C., Traud, W., Über die Deutung von Korrosionsvorgängen durch Überlagerung von elektrochemischen Teilvorgängen und Über die Potentialbildung an Mischelektroden. *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie* 44 (1938) 7, s. 391-402. Saatavissa: <http://electrochem.cwru.edu/estir/hist/hist-79-Wagner.pdf>.
167. Pourbaix, M.J.N., *Thermodynamics of Dilute Aqueous Solutions with Applications to Electrochemistry and Corrosion*. Edward Arnold & Co, London, 1949, 136 s. Saatavissa: <http://electrochem.cwru.edu/estir/hist/hist-97-Pourbaix-1.pdf>.
168. Asimov, I., *A short history of chemistry*. Anchor Books, New York, 1965, 263 s.
169. Lavoisier, A.L., *Elements of Chemistry*, vol 1. W. Creech, Edinburgh, 1802, 417 s.
170. Hall, M., A Memoir on the combined Agencies of Oxygen Gas and of Water, in the Corrosion of Iron *The Quarterly Journal of Literature, Science and the Arts* 7 (1819) s. 55-63.

171. Adie, R., An account of experiments with galvanic couples immersed in pure water and in oxygenated water. *Memoirs and Proceedings of the Chemical Society* 3 (1845) s. 380-386.
172. Gladstone, J., Tribe, A., On an Air-Battery. *Proceedings of the Royal Society of London (1854-1905)* 21 (1873) s. 247-253.
173. Alder Wright, C., Thompson, C., On the Development of Voltaic Electricity by Atmospheric Oxidation. *Proceedings of the Royal Society of London (1854-1905)* 44 (1888) s. 182-200.
174. Tilden, W.A., The rusting of iron. *Journal of the Chemical Society, Transactions* 93 (1908) s. 1356-1364.
175. Lambert, B., The Wet Oxidation of Metals. Part II. The Rusting of Iron (continued). *Journal of the Chemical Society, Transactions* 101 (1912) s. 2056-2075.
176. Whitman, G.W., Russell, R.P., The Acid Corrosion of Metals. Effect of Oxygen and Velocity. *Industrial and Engineering Chemistry* 17 (1925) 4, s. 348-354.
177. Walker, W.H., Cederholm, A.M., Bent, L.N., The corrosion of iron and steel. *Journal of the American Chemical Society* 29 (1907) 9, s. 1251-1264.
178. Cox, G.L., Roetheli, B.E., Effect of Oxygen Concentration on Corrosion Rates of Steel and Composition of Corrosion Products Formed in Oxygenated Water. *Industrial and Engineering Chemistry* 23 (1931) 9, s. 1012-1016.
179. Lee, A.R., The effect of oxygen pressure on the corrosion of steel. *Transactions of the Faraday Society* 28 (1932) s. 707-715.
180. Aston, J., The effect of Rust upon the Corrosion of Iron and Steel. *Transactions of the American Electrochemical Society* 29 (1916) s. 449-464.
181. Evans, U.R., Oxygen Distribution as a Factor in the Corrosion of Metals. *Industrial and Engineering Chemistry* 17 (1925) 4, s. 363-372.
182. Evans, U.R., Borgmann, C.W., The effect of oxygen pressure on the corrosion of steel - Communication. *Transactions of the Faraday Society* 28 (1932) s. 813-814.
183. Lee, A.R., The effect of oxygen pressure on the corrosion of steel - Reply. *Transactions of the Faraday Society* 28 (1932) s. 825-826.
184. Frese, F.G., Effect of Oxygen on the Corrosion of Steels. *Industrial and Engineering Chemistry* 30 (1938) 1, s. 83-85.
185. Hoar, T., The Mechanism of the Oxygen Electrode. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character (1905-1934)* 142 (1933) 847, s. 628-646.
186. Hoar, T.P., The Study of Cathodic Reactions in Metallic Corrosion. *Transactions of the Electrochemical Society* 76 (1939) s. 157-165.
187. Evans, U., Bannister, L., Britton, S., The Velocity of Corrosion from the Electrochemical Standpoint. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character (1905-1934)* 131 (1931) 817, s. 355-375.
188. Crace Calvert, F., Experiments on the Oxidation of Iron. *Proceedings of the Literary and Philosophical Society of Manchester* 10 (1871) s. 98-101.
189. Whitney, W.R., The corrosion of iron. *Journal of the American Chemical Society* 25 (1903) 4, s. 394-506.

190. Dunstan, W.R., Jowett, H.A.D., Goulding, E., The Rusting of Iron. *Journal of the Chemical Society* 87 (1905) s. 1548-1574.
191. Whitman, G.W., Russell, R.P., The Natural Water Corrosion of Steel in Contact with Copper. *Industrial and Engineering Chemistry* 16 (1924) 3, s. 276-279.
192. Wilson, R.E., The Mechanism of the Corrosion of Iron and Steel in Natural Waters and the Calculation of Specific Rates of Corrosion. *Industrial and Engineering Chemistry* 15 (1923) 2, s. 127-133.
193. Shipley, J.W., McHaffie, I.R., Clare, N.D., Corrosion of Iron in Absence of Oxygen. *Industrial and Engineering Chemistry* 17 (1925) 4, s. 381-385.
194. *Encyclopedia of Electrochemistry, Volume 4, Corrosion and Oxide Films*, ed. Bard, A.J., Stratmann, M., Frankel, G.S. Wiley-VCH, Weinheim, 2003, 745 s.
195. Evans, U.R., Behaviour of metals in nitric acid. *Transactions of the Faraday Society* 40 (1944) s. 120-130.
196. *A 50-year history of corrosion prevention and control*, ed. Gundry, R.D. NACE, Houston, 1993, 300 s.
197. Kermani, M.B., Morshed, A., Carbon Dioxide Corrosion in Oil and Gas Production—A Compendium. *Corrosion* 59 (2003) 8, s. 659-683.
198. Ropital, F., Fifty years of progress in the management of corrosion in the refinery industry. *Teoksessa Progress in Corrosion - The first 50 years of the EFC*, ed. McIntyre, P., Vogelsang, J. Maney Publishing, Leeds, 2009, s. 149-166.
199. Vilbrandt, F.C., Ward Jr., L.E., Corrosion characteristics in the distillation of tallol. *Transactions of the Electrochemical Society* 73 (1938) s. 111-126.
200. Churchill, J.R., The Formation of Hydrogen Peroxide during Corrosion Reactions. *Transactions of the Electrochemical Society* 76 (1939) s. 341-357.
201. Bancroft, W.D., The Electrochemistry of Chemistry. *Transactions of the American Electrochemical Society* 9 (1906) s. 13-21.
202. Cushman, A.S., The electrolytic theory of the corrosion of iron. *Transactions of the American Electrochemical Society* 12 (1907) s. 403-409.
203. Davy, H., On the Corrosion of Copper Sheetting by Sea Water, and on Methods of Preventing This Effect; And on Their Application to Ships of War and Other Ships. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* (1776-1886) 114 (1824) s. 151-158.
204. Davy, H., Additional Experiments and Observations on the Application of Electrical Combinations to the Preservation of the Copper Sheathing of Ships, and to Other Purposes. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* (1776-1886) 114 (1824) s. 242-246.
205. Davy, H., Further Researches on the Preservation of Metals by Electro-Chemical Means. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* (1776-1886) 115 (1825) s. 328-346.
206. Friend, J.A.N., A colloid theory of the corrosion and passivity of iron, and of the oxidation of ferrous salts. *Journal of the Chemical Society, Transactions* 119 (1921) s. 932-949.
207. Moody, G.T., The rusting of iron. *Journal of the Chemical Society, Transactions* 89 (1906) s. 720-730.

208. Thierry, D., Sand, W., Microbially Influenced Corrosion. Teoksessa Corrosion Mechanisms in Theory and Practice, ed. Marcus, P. Marcel Dekker, New York, 2002, s. 563-603.
209. Javaherdashti, R., Microbiologically Influenced Corrosion, An Engineering Insight. Springer, London, 2008, 164 s.
210. Little, B.J., Lee, J.S., Microbiologically Influenced Corrosion. Wiley, Hoboken, 2007, 279 s.
211. Little, B.J., Wagner, P., Myths related to microbiologically influenced corrosion. Materials Performance 36 (1997) 6, s. 40-44.
212. Lambert, B., The corrosion of iron and steel. An electrolytic theory of the corrosion of iron. Transactions of the Faraday Society 9 (1913) s. 108-114.
213. Bancroft, W.D., The electrolytic theory of corrosion. The Journal of Physical Chemistry 28 (1924) 8, s. 785-871.
214. Evans, U.R., The Mechanism of Corrosion. Journal of the Chemical Society (Resumed) (1929) s. 111-129.
215. Bengough, G., Stuart, J., Lee, A., The Theory of Metallic Corrosion in the Light of Quantitative Measurements. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character (1905-1934) 116 (1927) 774, s. 425-467.
216. Bengough, G., Stuart, J., Lee, A., The Theory of Metallic Corrosion in the Light of Quantitative Measurements. Part III. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character (1905-1934) 127 (1930) 804, s. 42-70.
217. Bengough, G., Lee, A., Wormwell, F., The Theory of Metallic Corrosion in the Light of Quantitative Measurements. Part IV. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character (1905-1934) 131 (1931) 817, s. 494-517.
218. Bengough, G., Wormwell, F., The Theory of Metallic Corrosion in the Light of Quantitative Measurements. Part VI. The Distribution of Corrosion. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character (1905-1934) 140 (1933) 841, s. 399-425.
219. Evans, U., Hoar, T., The Velocity of Corrosion from the Electrochemical Standpoint. Part II. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character (1905-1934) 137 (1932) 832, s. 343-365.
220. Evans, U., Mears, R., The Velocity of Corrosion from the Electrochemical Standpoint. Part III. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character (1905-1934) 146 (1934) 856, s. 153-165.
221. Bengough, G., Lee, A., Wormwell, F., The Theory of Metallic Corrosion in the Light of Quantitative Measurements. Part V. The Corrosion of Iron and Mild Steel. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character (1905-1934) 134 (1931) 823, s. 308-343.
222. Müller, W.J., The Effect of Cathodic Reactions on the Corrosion of Metals from the Viewpoint of the Local Cell Theory. Transactions of the Electrochemical Society 76 (1939) s. 167-198.
223. Mears, R.B., Brown, R.H., Causes of Corrosion Currents. Industrial and Engineering Chemistry 33 (1941) 8, s. 1001-1010.

224. Tomashov, N., Development of the Electrochemical Theory of Metallic Corrosion. *Corrosion* 20 (1964) 1, s. 7t-14t.
225. Keir, J., Experiments and Observations on the Dissolution of Metals in Acids, and Their Precipitations; with an Account of a new compound acid Menstruum, Useful in some technical Operations of parting Metals. By James Keir, Esq. F. R. S. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* (1776-1886) 80 (1790) s. 359-384.
226. Uhlig, H.H., History of Passivity, Experiments and Theories. Teoksessa Passivity of Metals, ed. Frankenthal, R., Kruger, J. The Electrochemical Society, Princeton, 1978, s. 1-28.
227. Stodart, J., Faraday, M., On the Alloys of Steel. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* (1776-1886) 112 (1822) s. 253-270.
228. Schönbein, C., On a peculiar Voltaic Condition of Iron, by Professor Schoenbein, of Bale; in a Letter to Mr. Faraday: with further Experiments on the same Subject, by Mr. Faraday, communicated in a Letter to Mr. Phillips. *London and Edinburgh Philosophical Magazine and Journal of Science* 9 (1836) s. 53-65.
229. Schönbein, C., Remarks on Faraday's Hypothesis with regard to the Causes of the Neutrality of Iron in Nitric Acid and Note from Professor Faraday to Mr. Richard Taylor on the preceding Paper. *London and Edinburgh Philosophical Magazine and Journal of Science* 10 (1837) s. 172-176.
230. Bennett, C.W., Burnham, W.S., The Passive State of Metals. *The Journal of Physical Chemistry* 21 (1917) 2, s. 107-149.
231. Byers, H.G., The passive state of metals. A review of the literature and theories and some experiments on cobalt, iron and nickel. *Journal of the American Chemical Society* 30 (1908) 11, s. 1718-1742.
232. Friend, J.A.N., The porosity of iron and its relation to passivity and corrosion. *Journal of the Chemical Society, Transactions* 101 (1912) s. 50-56.
233. Senter, G., A general discussion on the passivity of metals. *Transactions of the Faraday Society* 9 (1914) 3, s. 203-213.
234. Forrest, H.O., Roetheli, B.E., Brown, R.H., The Initial Corrosion Rate of Steels. *Industrial and Engineering Chemistry* 22 (1930) 11, s. 1197-1199.
235. Evans, U.R., The Passivity of Metals. Part I. The Isolation of the Protective Film. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* (1927) s. 1020-1040.
236. Tronstad, L., Borgmann, C.W., Some optical observations on the passivity of iron and steel in nitric and chromic acids. *Transactions of the Faraday Society* 30 (1934) s. 349-361.
237. Tronstad, L., Höverstad, T., Some optical observations on the protective films on aluminium in nitric, chromic, and sulphuric acids. *Transactions of the Faraday Society* 30 (1934) s. 362-366.
238. Müller, W.J., Passivität und Korrosion der Metalle. *Kolloid-Zeitschrift* 86 (1939) 2, s. 150-166.
239. Müller, W.J., On the passivity of metals. *Transactions of the Faraday Society* 27 (1931) s. 737-751.
240. Stern, M., Evidence for a Logarithmic Oxidation Process for Stainless Steel in Aqueous Systems. *Journal of the Electrochemical Society* 106 (1959) 5, s. 379-381.

241. Popov, Y.A., Sidorenko, S.N., Theory of interaction of metals and alloys with corrosive environment. Cambridge International Science Publishers, Cambridge, 1998, 278 s.
242. Hoar, T., Review Lecture: Corrosion of Metals: Its Cost and Control. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences (1934-1990) 348 (1976) 1652, s. 1-18.
243. Macdonald, D.D., On the Existence of Our Metals-Based Civilization. I. Phase-Space Analysis. Journal of the Electrochemical Society 153 (2006) 7, s. B213-B224.
244. Pourbaix, M., Lectures on electrochemical corrosion. Plenum Press, New York, 1973, 336 s.
245. Frankenthal, R.P., On the Passivity of Iron-Chromium Alloys. I. Reversible Primary Passivation and Secondary Film Formation. Journal of the Electrochemical Society 114 (1967) 6, s. 542-547.
246. Macdonald, D.D., The history of the Point Defect Model for the passive state: A brief review of film growth aspects. Electrochimica Acta 56 (2011) 4, s. 1761-1772.
247. Brooks, A.R., Clayton, C.R., Doss, K., *et al.*, On the Role of Cr in the Passivity of Stainless Steel. Journal of the Electrochemical Society 133 (1986) 12, s. 2459-2464.
248. Clayton, C.R., Lu, Y.C., A Bipolar Model of the Passivity of Stainless Steel: The Role of Mo Addition. Journal of the Electrochemical Society 133 (1986) 12, s. 2465-2473.
249. Keller, F., Hunter, M.S., Robinson, D.L., Structural Features of Oxide Coatings on Aluminum. Journal of the Electrochemical Society 100 (1953) 9, s. 411-419.
250. Nagaoyama, M., Cohen, M., The Anodic Oxidation of Iron in a Neutral Solution I. The Nature and Composition of the Passive Film. Journal of the Electrochemical Society 109 (1962) 9, s. 781-790.
251. Betova, I., Bojinov, M., Laitinen, T., *et al.*, The transpassive dissolution mechanism of highly alloyed stainless steels. I. Experimental results and modelling procedure. Corrosion Science 44 (2002) s. 2675-2697.
252. Betova, I., Bojinov, M., Laitinen, T., *et al.*, The transpassive dissolution mechanism of highly alloyed stainless steels. II. Effect of pH and solution anion on the kinetics. Corrosion Science 44 (2002) s. 2699-2723.
253. Schütze, M., The past, the present and the future of high temperature corrosion research – an EFC view. Teoksessa Progress in Corrosion - The first 50 years of the EFC, ed. McIntyre, P., Vogelsang, J. Maney Publishing, Leeds, 2009, s. 72-86.
254. Pilling, N., Bedworth, R., The oxidation of metals at high temperatures. Journal of the Institute of Metals 29 (1923) s. 529-581.
255. Hoar, T.P., Price, L.E., The electrochemical interpretation of Wagner's theory of tarnishing reactions. Transactions of the Faraday Society 34 (1938) s. 867-872.
256. Mott, N.F., Theory of the formation of protective oxides films on metals. Transactions of the Faraday Society 35 (1939) s. 1175-1177.
257. Evans, U.R., The mechanism of oxidation and tarnishing. Transactions of the Electrochemical Society 91 (1947) s. 547-572.
258. Kofstad, P., High temperature corrosion. Elsevier, Barking, 1988, 558 s.

259. Birks, N., Meier, G.H., Pettit, F.S., Introduction to the high-temperature oxidation of metals. Cambridge University Press, Cambridge, 2006, 338 s.
260. Strafford, K.N., The sulphidation of metals and alloys. Metallurgical Reviews 14 (1969) 1, s. 153-174.
261. Lai, G.Y., High-Temperature Corrosion And Materials Applications. ASM International, Materials Park, 2007, 461 s.
262. Rapp, R.A., Chemistry and Electrochemistry of the Hot Corrosion of Metals. Corrosion 42 (1986) 10, s. 568-577.
263. Uhlig, H.H., Developments in corrosion during the past fifty years, a brief review. Journal of the Electrochemical Society 99 (1952) 10, s. 275C-276C.
264. Bengough, G.D., Jones, R.M., Second Report to the Corrosion Committee of the Institute of Metals. Journal of the Institute of Metals 10 (1913) 2, s. 13-91. Saatavissa: <http://www.archive.org/details/journalinstoinst>.
265. Fontana, M.G., Greene, N.D., Corrosion Engineering. McGraw-Hill, New York, 1967, 391 s.
266. Wesley, W., Anode and Cathode Weight Losses in Galvanic Corrosion. Transactions of the Electrochemical Society 73 (1938) s. 539-549.
267. LaQue, F.L., Cox, G.L., Some observations of the potentials of metals and alloys in seawater. Proceedings of the American Society for Testing and Materials 40 (1940) s. 670-689.
268. Attwood, E.L., War-ships. Longmans, Green & Co, London, 1917, 338 s. Saatavissa: <http://archive.org/details/warshipsooattwrich>.
269. Francis, R., Corrosion of Copper and its Alloys - A Practical Guide for Engineers. NACE International, Houston, TX, 2010, 468 s.
270. Friend, J.N., The relative corrodibilities of iron and steel. Transactions of the Faraday Society 11 (1916) s. 204-211
271. Bengough, G.D., Jones, R.M., Pirrett, R., Fifth Report to the Corrosion Committee of the Institute of Metals. Journal of the Institute of Metals 23 (1920) s. 65-158.
272. Evans, U.R., Electrochemical Corrosion in Nearly Neutral Liquids. Journal of the Electrochemical Society 103 (1956) 1, s. 73-85.
273. Hoar, T.P., The breakdown and repair of oxide films on iron. Transactions of the Faraday Society 45 (1949) s. 683-693.
274. Kolotyrkin, J.M., Pitting Corrosion of Metals. Corrosion 19 (1963) 8, s. 261t-268t.
275. Leckie, H.P., Uhlig, H.H., Environmental Factors Affecting the Critical Potential for Pitting in 18-8 Stainless Steel. Journal of the Electrochemical Society 113 (1966) 12, s. 1262-1267.
276. Lorenz, K., Medawar, G., Über das Korrosionsverhalten austenitischer Chrom-Nickel-(Molybdän-)Stähle mit und ohne Stickstoffzusatz unter besonderer Berücksichtigung ihrer Beanspruchbarkeit in chloridhaltigen Lösungen. Thyssenforschung 1 (1969) 3, s. 97-108.
277. Szklarska-Smialowska, Z., Pitting and Crevice Corrosion. NACE International, Houston, TX, 2005, 610 s.

278. Galvele, J.R., Transport Processes and the Mechanism of Pitting of Metals. *Journal of the Electrochemical Society* 123 (1976) 4, s. 464-474.
279. Frankel, G.S., Pitting Corrosion of Metals - A Review of the Critical Factors. *Journal of the Electrochemical Society* 145 (1998) 6, s. 2186-2198.
280. Mears, R.B., Evans, U.R., Corrosion at contact with glass. *Transactions of the Faraday Society* 30 (1934) s. 417-423.
281. Rozenfeld, I.L., Marshakov, I.K., Mechanism of Crevice Corrosion. *Corrosion* 20 (1964) 4, s. 115t-125t.
282. Watson, M., Postlethwaite, J., Numerical Simulation of Crevice Corrosion of Stainless Steels and Nickel Alloys in Chloride Solutions. *Corrosion* 46 (1990) 7, s. 522-530.
283. Chidester Van Orden, A., Dealloying. *Teoksessa Corrosion Tests and Standards; Application and Interpretation*, ed. Baboian, R. ASTM International, West Conshohocken, 2005, s. 278-288.
284. Crace Calvert, F., Johnson, R., Action of acids upon metals and alloys. *Journal of the Chemical Society* 19 (1866) s. 434-454.
285. Gibbs, W.E., Smith, R.H., Bengough, G.D., Third Report to the Corrosion Committee of the Institute of Metals. *Journal of the Institute of Metals* 15 (1916) s. 37-191.
286. Heidersbach Jr., R.H., Verink Jr., E.D., The dezincification of alpha and beta brasses. *Corrosion* 28 (1972) 11, s. 398-418.
287. Bengough, G.D., May, R., Seventh Report to the Corrosion Research Committee of the Institute of Metals. *Journal of the Institute of Metals* 32 (1924) s. 81-269.
288. Jackson, P.G., Boiler feed water. Charles Griffin & Co., London, 1922, 143 s.
Saataavissa: <http://archive.org/details/boilerfeedwatercoojackrich>.
289. Streicher, M.A., Intergranular. *Teoksessa Corrosion Tests and Standards; Application and Interpretation*, ed. Baboian, R. ASTM International, West Conshohocken, 2005, s. 244-265.
290. Uhlig's Corrosion Handbook (3rd Edition), ed. Revie, W.R. John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, 2011, 1320 s.
291. Syrett, B.C., Erosion-Corrosion of Copper-Nickel Alloys in Sea Water and Other Aqueous Environments - A Literature Review. *Corrosion* 32 (1976) 6, s. 242-253.
292. Heitz, E., Chemo-Mechanical Effects of Flow on Corrosion. *Corrosion* 47 (1991) 2, s. 135-145.
293. Environment-Induced Cracking of Materials, Volume 1 - Chemistry, Mechanics and Mechanisms, ed. Shipilov, S.A., Jones, R.H., Olive, J.-M., *et al.* Elsevier, Amsterdam, 2008, 575 s.
294. Galvele, J.R., Past, Present, and Future of Stress Corrosion Cracking. *Corrosion* 55 (1999) 8, s. 723-731.
295. Rosenhain, W., The Failure of Metals under Internal and Prolonged Stress, Introductory Address. *Transactions of the Faraday Society* 17 (1921) s. 2-16.
296. Rosenhain, W., Archbutt, S.L., On the Inter-Crystalline Fracture of Metals under Prolonged Application of Stress (Preliminary Paper). *Proceedings of the Royal Society of London A* 96 (1919) s. 55-68.

297. Mears, R.B., Brown, R.H., Dix, E.H., A Generalized Theory of Stress Corrosion of Alloys. Symposium on Stress-Corrosion Cracking of Metals, 29.11.-1.12.1944, Philadelphia. ASTM ja AIME, 1945, s. 323-344.
298. Parkins, R.N., Stress-corrosion cracking. Metallurgical Reviews 35 (1964) 9, s. 201-260.
299. Newman, R.C., Stress-Corrosion Cracking Mechanisms. Teoksessa Corrosion Mechanisms in Theory and Practice, ed. Marcus, P. Marcel Dekker, New York, 2002, s. 399-450.
300. Speidel, M.O., Stress Corrosion Cracking of Stainless Steels in NaCl Solutions. Metallurgical Transactions A 12A (1981) 5, s. 779-789.
301. Scully, J.C., The Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys. NATO Scientific Affairs Division, Brussels, 1971, 471 s.
302. Gilbert, P.T., Corrosion-fatigue. Metallurgical Reviews 1 (1956) 1, s. 379-417.
303. Hirth, J.P., Johnson, H.H., Hydrogen Problems in Energy Related Technology. Corrosion 32 (1976) 1, s. 3-26.
304. Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys, ed. Oriani, R.A., Hirth, J.P., Smialowski, M. Noyes Publications, Park Ridge, NJ, 1985, 900 s.
305. Lynch, S.P., Progress towards understanding Mechanisms of Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking, Paper 07493. CORROSION 2007, 11-15.3.2007, Nashville. NACE International, 2007, s. 1-55.
306. Harris, W., Corrosion, its Causes, Cost and Prevention: A Brief History of the Growth of Corrosion Study. Anti-Corrosion Methods and Materials 4 (1957) 5, s. 162-164.
307. Edeleanu, C., Corrosion Monitoring for Chemical Plant. Anti-Corrosion Methods and Materials 2 (1955) 7, s. 204-208.
308. Britton, S.C., Evans, U.R., The Scientific Study of Protective Painting. Transactions of the American Electrochemical Society 64 (1933) s. 43-58.
309. The Prevention of Fouling with Toxics. Teoksessa Marine fouling and its prevention. Contribution No. 580 from the Woods Hole Oceanographic Institution, ed. U.S. Naval Institute, Annapolis, Maryland, 1952, s. 241-263.
310. Cumberland, E., Demonstration of the Cumberland electrolytic process for preventing corrosion of all metals immersed in liquids. Transactions of the Faraday Society 11 (1916) s. 277-281.
311. Steinrath, H., Zur gesichtlichen Entwicklung des kathodischen Schutzverfahrens. Teoksessa Kathodischer Korrosionsschutz, ed. Wiederholt, U., Kaesche, H. Verlag Chemie, Weinheim, 1959, s. 1-2.
312. Haldane Gee, W.W., Electrolytic methods for preventing corrosion. Transactions of the Faraday Society 9 (1913) s. 115-124.
313. Mears, R.B., Brown, R.H., A Theory of Cathodic Protection. Transactions of the Electrochemical Society 74 (1938) s. 519-531.
314. Hoar, T.P., The electrochemical behaviour of the tin-iron couple in dilute acidic media. Transactions of the Faraday Society 30 (1934) s. 472-482.
315. Cathodic Protection Criteria - A Literature Survey, ed. Gummow, R.A. NACE, Houston, 1989, 519 s.

316. Wagner, C., Contribution to the Theory of Cathodic Protection. *Journal of the Electrochemical Society* 99 (1952) 1, s. 1-12.
317. Wagner, C., Contribution to the Theory of Cathodic Protection, II. *Journal of the Electrochemical Society* 104 (1957) 10, s. 631-637.
318. Tighe-Ford, D.J., Botten, R.A., Hughes, R.D., Study of design criteria for ship impressed-current cathodic protection by stylised modelling. *Corrosion Prevention & Control* 37 (1990) 1, s. 5-11.
319. Ditchfield, R.W., McGrath, J.N., Tighe-Ford, D.J., Theoretical validation of the physical scale modelling of the electrical potential characteristics of marine impressed current cathodic protection. *Journal of Applied Electrochemistry* 25 (1995) s. 54-60.
320. Riggs, O.L., Locke, C.E., *Anodic Protection, Theory and Practice in the Prevention of Corrosion*. Plenum Press, New York, 1981, 284 s.
321. Balasubramaniam, R., On the corrosion resistance of the Delhi iron pillar. *Corrosion Science* 42 (2000) s. 2103-2129.
322. Buck, D.M., Handy, J.O., Research on the corrosion resistance of copper steel. *Journal of the Industrial and Engineering Chemistry* 8 (1916) 3, s. 209-216.
323. Monypenny, J.H.G., The resistance to corrosion of stainless steel and iron. *Transactions of the Faraday Society* 19 (1923) s. 169-183.
324. May, R., Eighth Report to the Corrosion Research Committee of the Institute of Metals. *Journal of the Institute of Metals* 40 (1928) 2, s. 141-185.
325. Stern, M., Wissenberg, H., The Influence of Noble Metal Alloy Additions on the Electrochemical and Corrosion Behavior of Titanium. *Journal of the Electrochemical Society* 106 (1959) 9, s. 759-764.
326. Schweitzer, P.A., *Corrosion of linings and coatings*. CRC Press, Boca Raton, FL, 2007, 551 s.
327. Donachie, M.J., Donachie, S.J., *Superalloys. A technical guide*. ASM, Materials Park, OH, 2002, 408 s.
328. Roberge, P.R., *Handbook of Corrosion Engineering*. McGraw-Hill, New York, 2000, 1128 s.
329. Blum, W., Military Applications of Electroplating in World War II. *Transactions of the Electrochemical Society* 90 (1946) 1, s. 85-92.
330. Flanders, W.T., *Galvanizing and Tinning*. David Williams Company, New York, 1916, 350 s. Saatavissa: <http://archive.org/details/cu31924004686972>.
331. Partridge, E.P., Purdy, A.C., Water conditioning in steam generation. *Industrial and Engineering Chemistry* 31 (1939) 4, s. 387-399.
332. Frayne, C., *Boiler Water Treatment - Principles and Practice, Volumes I-II*. Chemical Publishing Company, New York, 2002, 972 s.
333. *Kühlwasserbehandlung*, ed. Aquaprox. Springer, Berlin, 2007, 175 s.
334. Langelier, W.F., The analytical control of anti-corrosion water treatment. *Journal of the American Water Works Association* 28 (1936) 10, s. 1500-1521.
335. Ryznar, J., A new index for determining amount of calcium carbonate scale formed by water. *Journal of the American Water Works Association* 36 (1944) 4, s. 472-486.

336. Evans, U.R., Inhibitors—Safe and Dangerous. Transactions of the Electrochemical Society 69 (1936) s. 213-231.
337. Charlton, R.S., Wensley, A., Environmentally assisted cracking in the pulp and paper industry, Paper No. 02131. CORROSION 2002, 7–11.4. 2002, Denver. NACE International, 2002, s. 1-50.
338. Donovan, P.D., Protection of metals from corrosion in storage and transit. Ellis Horwood, Chichester, 1986, 228 s.
339. Schmitt, G., Corrosion inhibitors in the mirror of five decades. Teoksessa Progress in Corrosion - The first 50 years of the EFC, ed. McIntyre, P., Vogelsang, J. Maney Publishing, Leeds, 2009, s. 47-71.
340. Rhodes, F.H., Kuhn, W.E., Inhibitors in the Action of Acid on Steel. Industrial and Engineering Chemistry 21 (1929) 11, s. 1066-1070.
341. Chyzewski, E., Evans, U.R., The Classification of Anodic and Cathodic Inhibitors. Transactions of the Electrochemical Society 76 (1939) s. 215-230.
342. Stern, M., The Mechanism of Passivating-Type Inhibitors. Journal of the Electrochemical Society 105 (1958) 11, s. 638-647.
343. TrabANELLI, G., Inhibitors—An Old Remedy for a New Challenge. Corrosion 47 (1991) 6, s. 410-419.
344. Wormwell, F., Corrosion Research Laboratories-14. D.S.I.R. Corrosion Of Metals Group, National Chemical Laboratory, Teddington. Anti-Corrosion Methods and Materials 6 (1959) 1, s. 5-9.
345. Rosenfeld, I.L., Persiantseva, B.P., Terentiev, P.B., Mechanism of metal protection by volatile inhibitors. Corrosion 20 (1964) 6, s. 222t-234t.
346. Bastidas, D.M., Cano, E., Mora, E.M., Volatile corrosion inhibitors: a review. Anti-Corrosion Methods and Materials 62 (2005) 2, s. 71-77.
347. Desch, C., Guy Dunstan Bengough, 1876-1945. Obituary Notices of Fellows of the Royal Society 5 (1945) s. 168-178.
348. Manual of industrial corrosion standards and control, ASTM-STP-534, ed. Cocks, F.H. ASTM, West Conshohocken, PA, 1973, 302 s.
349. Mears, R.B., Evans, U.R., The “probability” of corrosion. Transactions of the Faraday Society 35 (1935) s. 527-542.
350. Evans, U.R., Reproducibility in corrosion work. Transactions of the American Electrochemical Society 57 (1930) s. 407-417.
351. Shibata, T., Statistical and Stochastic Approaches to Localized Corrosion. Corrosion 62 (1996) 11, s. 813-830.
352. Vernon, W.H.J., Second experimental report to the Atmospheric Corrosion Research Committee (British Non-Ferrous Metals Research Association). Transactions of the Faraday Society 23 (1927) s. 113-183.
353. Vernon, W.H.J., A laboratory study of the atmospheric corrosion of metals. Part I.—The Corrosion of copper in certain synthetic atmospheres, with particular reference to the influence of sulphur dioxide in air of various relative humidities. Transactions of the Faraday Society 31 (1931) s. 255-277.
354. Vernon, W.H.J., A laboratory study of the atmospheric corrosion of metals. Part II.—Iron: the primary oxide film. Part III.—The secondary product or rust (influence of

- sulphur dioxide, carbon dioxide, and suspended particles on the rusting of iron). Transactions of the Faraday Society 31 (1935) s. 1668-1700.
355. Hudson, J.C., Atmospheric corrosion of metals. Third (experimental) report to the Atmospheric Corrosion Research Committee (British Non-Ferrous Metals Research Association). Transactions of the Faraday Society 25 (1929) s. 475-496.
 356. Bowden, F.P., Rideal, E.K., The Electrolytic Behaviour of Thin Films. Part I. Hydrogen. Proceedings of the Royal Society of London A 120 (1928) s. 59-79.
 357. Bowden, F.P., Rideal, E.K., The Electrolytic Behaviour of Thin Films. Part II. The Areas of Catalytically Active Surfaces. Proceedings of the Royal Society of London A 120 (1928) s. 80-89.
 358. Thornhill, R.S., Evans, U.R., The Electrochemistry of the Rusting Process along a Scratch-line on Iron. Journal of the Chemical Society (1938) s. 614-621.
 359. Brown, R.H., Mears, R.B., The electrochemistry of corrosion. Transactions of the Electrochemical Society 74 (1938) s. 495-517.
 360. Brown, R.H., Mears, R.B., Cathodic protection. Transactions of the Electrochemical Society 81 (1942) s. 455-483.
 361. Orazem, M.E., Tribollet, B., Electrochemical Impedance Spectroscopy. John Wiley & Sons, Hoboken, 2008, 523 s.
 362. Proceedings of the Tenth Annual Meeting, Volume 7. American Society for Testing Materials, 1907, 759 s. Saatavissa: <http://archive.org/details/proceedingsvoluo4mategoog>.
 363. Groesbeck, E.C., Tucker, W.A., Accelerated laboratory corrosion test methods for zinc-coated steel. The Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology 1 (1928) 2, s. 255-295. Saatavissa: <http://archive.org/details/jresv1n2p255>.
 364. Darsey, V.M., Effect of Corrosion on the Durability of Paint Films. Industrial and Engineering Chemistry 30 (1938) 10, s. 1147-1152.
 365. Hack, H.R., Baboian, R., Corrosion-Related Standards. Teoksessa Corrosion Tests and Standards; Application and Interpretation, ed. Baboian, R. ASTM International, West Conshohocken, 2005, s. 851-864.
 366. Roberge, P.R., Corrosion Inspection and Monitoring. John Wiley & Sons, Hoboken, 2007, 383 s.
 367. Yang, L., Techniques for corrosion monitoring. Woodhead Publishing, Cambridge, 2008, 712 s.
 368. Siebert, O.W., Classic Blunders in Corrosion Protection. Materials Performance 17 (1978) 4, s. 33-37.
 369. Siebert, O.W., Classic Blunders in Corrosion Protection Revisited. Materials Performance 22 (1983) 10, s. 9-13.
 370. Trethewey, K., Sargeant, D., The galvanic effect: a continuing corrosion problem. Metals and Materials 7 (1992) 6, s. 378-382.
 371. Powell, C., Copper nickel boat hulls. Copper Development Association, viitattu 13.12.2012. http://www.copper.org/applications/cuni/txt_hulls.html.

372. Michalke, C., Kenyon, O.A., Stray currents from electric railways. McGraw Publishing Company, New York, 1906, 101 s. Saatavissa: <http://www.archive.org/details/straycurrentsfrooomichrich>.
373. Peabody, A.W., Control of pipeline corrosion. NACE, Houston, 1967, 190 s.
374. Bailey, A.R., The stress-cracking of brass. Metallurgical Reviews 6 (1961) 21, s. 101-142.
375. Andrew, J.H., The embrittling of iron by caustic soda. Transactions of the Faraday Society 9 (1914) s. 316-329.
376. Purcell, T.E., Whirl, S.F., Protection Against Caustic Embrittlement by Coordinated Phosphate-pH Control. Transactions of the Electrochemical Society 83 (1943) s. 343-359.
377. Bennett, D.C., Cracking of Continuous Digesters - Review of History, Corrosion Engineering, Aspects and Factors Affecting Cracking. Pulp and Paper Industry Corrosion Problems, Stockholm. Swedish Corrosion Institute, 1983, s. 2-7.
378. Wensley, A., Corrosion and protection of kraft digesters. TAPPI Journal 79 (1996) 10, s. 153-160.
379. Wensley, A., Corrosion of carbon and stainless steels in kraft digesters, Paper No. 00589. CORROSION 2000, 26-31.3.2000, Orlando. NACE International, 2000, s. 1-13.
380. Jones, J.A., Intercrystalline cracking of mild steel in salt solutions. Transactions of the Faraday Society 17 (1921) s. 102-109.
381. Symposium on Stress-corrosion Cracking of Metals, publ. ASTM & AIME, 1944. Philadelphia, 29.11-1.12.1944. 495 s.
382. Ellis, O.W., Experiences of season cracking during the great war. Transactions of the Faraday Society 17 (1921) s. 193-200.
383. Sperry, E.W., The Season-Cracking of Brass and Bronze Tubing. Brass World 2 (1906) s. 39-44.
384. Moore, H., Beckinsale, S., Mallinson, C.E., The Season Cracking of Brass and other Copper Alloys. Journal of the Institute of Metals 25 (1921) s. 35-152.
385. Moore, H., Beckinsale, S., The prevention of season cracking in brass by the removal of internal stress. Transactions of the Faraday Society 17 (1921) s. 162-189.
386. Rawdon, H.R., Krynetski, A.I., Berliner, J.F.T., Brittleness Developed in Aluminium and Duralumin by Stress and Corrosion. Chemical and Metallurgical Engineering 26 (1922) 4, s. 154-160.
387. Sedriks, A.J., Corrosion of Stainless Steels. Wiley-Interscience, New York, 1996, 437 s.
388. Faller, M., Richner, P., Material selection of safety-relevant components in indoor swimming pools. Materials and Corrosion 54 (2003) s. 331-338.
389. Jargelius-Pettersson, R.F.A., Application of the Pitting Resistance Equivalent Concept to Some Highly Alloyed Austenitic Stainless Steels. Corrosion 54 (1998) 2, s. 162-168.
390. Sedriks, A.J., New Stainless Steels for Seawater Service. Corrosion 45 (1989) 6, s. 510-518.

391. Bengough, G.D., Hudson, O.F., Fourth Report to the Corrosion Committee of the Institute of Metals. *Journal of the Institute of Metals* 21 (1919) s. 37-252.
392. Bengough, G.D., Stuart, J.M., Sixth Report to the Corrosion Committee of the Institute of Metals. *Journal of the Institute of Metals* 28 (1922) s. 31-135.
393. Schikorr, G., The cathodic behavior of zinc versus iron in hot tap water. *Transactions of the Electrochemical Society* 76 (1939) s. 247-258.
394. Bonilla, C.F., Pipe service tests on Baltimore water. *Transactions of the Electrochemical Society* 87 (1945) s. 237-254.
395. Gilbert, P.T., The Nature of Zinc Corrosion Products. *Journal of the Electrochemical Society* 99 (1952) 1, s. 16-21.
396. Hall, R.E., A System of Boiler Water Treatment Based on Chemical Equilibrium. *Industrial and Engineering Chemistry* 17 (1925) 3, s. 283-290.
397. Partridge, E.P., Hall, R.E., Attack on Steel in High-Capacity Boilers as a Result of Overheating Due to Steam Blanketing. *Transactions of the A.S.M.E.* 61 (1939) s. 597-622.
398. Smil, V., Enriching the Earth. Fritz Haber, Carl Bosch, and the Transformation of World Food Production. The MIT Press, Cambridge, Massachusetts, 2001, 338 s.
399. Bosch, C., Nobel Lecture 21.5.1932, "The Development of the Chemical High Pressure Method During the Establishment of the New Ammonia Industry". viitattu 9.9.2012.
http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1931/bosch-lecture.html.
400. Orman, S., Hines, J.G., Economic Aspects of Corrosion. Teoksessa Shreir's Corrosion, Volume 2 Corrosion Control, ed. Shreir, L.L., Jarman, J.A., Burstein, G.T. Butterworth Heinemann, Oxford, 1994, s. 9:3-9:12.
401. Bhaskaran, R., Palaniswamy, N., Rengaswamy, N.S., *et al.*, Global cost of corrosion — A historical review. Teoksessa ASM Handbook, Vol. 13B, Corrosion: Materials, ed. ASM International, Materials Park, Ohio, 2005, s. 621-628.
402. Hadfield, R., The Corrosion of Iron and Steel. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* (1905-1934) 101 (1922) 713, s. 472-486.
403. Worner, H.K., The cost of corrosion. *Anti-Corrosion Methods and Materials* 3 (1956) 9, s. 289-292.
404. Clark, W.D., Design from the viewpoint of corrosion. *Metallurgical Reviews* 3 (1958) 11, s. 279-325.
405. Eifird, K.F., Effect of Fluid Dynamics on the Corrosion of Copper-Base Alloys in Sea Water. *Corrosion* 33 (1977) 1, s. 3-8.
406. Mori, G., User's View of Pitting Corrosion, Paper No. 04304. CORROSION 2004, 28.3.-1.4.2004, New Orleans. NACE International, 2004, s. 1-12.
407. Partington, J.R., The Nernst Memorial Lecture. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* (1953) s. 2853-2872.
408. Lindemann, F.A., Simon, F., Walther Nernst 1864-1941. *Obituary Notices of Fellows of the Royal Society* 4 (1945) 11, s. 101-112.

409. Tafel, J., Naumann, K., Beziehungen zwischen Kathodenpotential und elektrolytischer Reduktionswirkung. Zeitschrift für physikalische Chemie, Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre 50 (1905) s. 713-752. Saatavissa:
<http://electrochem.cwru.edu/estir/hist/hist-17-Tafel-2.pdf>.
410. Müller, K., Who was Tafel? Journal of the Research Institute of Catalysis Hokkaido University 17 (1969) 1, s. 54-75. Saatavissa:
[http://eprints.lib.hokudai.ac.jp/dspace/bitstream/2115/24891/1/17\(1\)_P54-75.pdf](http://eprints.lib.hokudai.ac.jp/dspace/bitstream/2115/24891/1/17(1)_P54-75.pdf)
411. Coates, J.E., The Haber Memorial Lecture. Journal of the Chemical Society (Resumed) (1939) s. 1642-1672.
412. Vernon, W., Obituary notices: Guy Dunstan Bengough, 1876–1945. Journal of the Chemical Society (Resumed) (1946) s. 63-65.
413. Cottrell, A., Mayne, J.E.O., Ulick Richardson Evans. 31 March 1889-3 April 1980. Biographical Memoirs of Fellows of the Royal Society (1955-2000) 27 (1981) s. 234-253.
414. NACE Pays Tribute to Frank Newman Speller: Corrosion Engineering Pioneer. Materials Protection 3 (1964) 7, s. 10-16.
415. Uhlig, H.H., Corrosion Research Laboratories - 8: Massachusetts Institute of Technology. Anti-Corrosion Methods and Materials 3 (1956) 2, s. 36-58.
416. Rapp, R., Carl Wagner – In Memorial. Corrosion 34 (1978) 7, s. 219-225.
417. Martin, M., Personal report - Life and achievements of Carl Wagner, 100th birthday. Solid State Ionics 152-153 (2002) s. 15-17.
418. Frankenthal, R.P., H. H. Uhlig His Professional Career and Influence on Corrosion Science. Journal of the Electrochemical Society 136 (1989) 5, s. 261C-262C.
419. Brown, B.F., Marcel Pourbaix: A Master Corrosionist is 70. Corrosion 31 (1975) 9, s. 307-315.

Korroosion teoriaan ja korroosionestoon liittyviä keksintöjä ja julkaisuja, ennen 1950-lukua olleet tapahtumat pohjautuvat pääosin viitteeseen [2].

Aika	Keksintö tai julkaisu	Liittymät
1500-luku	Kuumatinattu pelti	Korroosionesto
1675	Boyle: Mechanical origine of corrosiveness and corrodibility	Ensimmäinen julkaistu tutkimus
1763	HMS <i>Alarm</i> , kuparoidun pohjan ja rautaosien välinen galvaaninen korroosio	Korroosiomuodot
1790	Keir: Raudan reaktiot typpihapossa	Passivoituminen
1791	Galvani: Sähkövirta metallien kontaktissa	Sähkökemian teoria
1800	Voltan pylväs	Sähkökemian teoria
1801	Wollaston: Sähkökemiallinen korroosio	Korroosion teoria
1819	Thénard: Sähkökemiallinen korroosio	Korroosion teoria
1824	Davy: Kuparoitujen laivanpohjien katodinen suojaus rauta- ja sinkkianodeilla	Korroosionesto
1825	Walcker: Lämpötilaerot saavat aikaan sähkövirtoja	Sähkökemian teoria
1825	Davy: Metallin jännitystilaa saa aikaan sähkövirtoja	Sähkökemian teoria
1827	Becquerel: Konsentraatioerot saavat aikaan sähkövirtoja	Sähkökemian teoria
1828	Emästen käyttö korroosionestoon	Korroosionesto
1830	De la Rive: Mikrorakenne vaikuttaa sinkin korroosioon hapossa	Korroosion teoria
1830	Marianini: Happipitoisuuden erot saavat aikaan sähkövirtoja	Sähkökemian teoria
1836-	Schönbein & Faraday: Raudalle muodostuvan suojaavan kerroksen koostumus	Passivoituminen
1836	Sementtivuoratut vesijohdot	Korroosionesto
1837	Kuumasinkitty teräs ja rauta	Korroosionesto
1839	Becquerel: Valon voimakkuusero saa aikaan sähkövirtoja	Sähkökemian teoria
1840	Kivihiilitervan käyttö pinnoitteena	Korroosionesto
1840	Mallet: Metallien korroosio vedessä	Ensimmäinen tieteellinen korroosiotutkimus
n. 1860	Alumiinipronssi	Korroosionesto
1866	Crace Calvert: Hiilihapon (hiilidioksidin) vaikutus korroosioon	Korroosion teoria
1869	Adamsin nikkelipinnoitteet	Korroosionesto
1872	Marangoni & Stefanelli: Ensimmäinen julkaisu korroosioinhibiiteistä	Korroosionesto
1873–78	Gibbs: Liuosten termodynamiikka	Sähkökemian teoria
1884	Andrews: Konsentraatioerojen vaikutus potentiaaleihin ja korroosioon	Korroosion teoria
1889	Nernst: Metallin ja liuoksen välinen tasapaino	Sähkökemian teoria
1890-luku	Kavitaatiovauriot nopeiden alusten potkureissa	Korroosion teoria
n. 1890	Amiralteettimessinki	Korroosionesto

1894	Andrews: Metallin jännitystilän vaikutus potentiaaliin ja korroosioon	Korroosion teoria
1899	Caspari: Vety-ylijännitteen mittauksia	Sähkökemian teoria
1903	Whitney: Raudan korroosion sähkökemiallinen mekanismi	Korroosion teoria
1904	Tafelin yhtälö: Vedynekehityksen yli potentiaali riippuu virran logaritmista	Sähkökemian teoria
1905	Dunstan et al.: Korroosiota voi tapahtua ilman hiilidioksidia tai muita happoja	Korroosion teoria
1905	Cumberland. Ulkoisen virtalähteen katodinen suojaus lauhduttimiin	Korroosionesto
1906	Geppert: Maaperän hajavirtakorroosion esto ulkoisella virtalähteellä	Korroosionesto
1906	Inco kehitti Monel-seoksen (NiCu)	Korroosionesto
1906	Coslett kehitti fosfatoinnin	Korroosionesto
1906	Sperry: Ensimmäinen julkaisu messinkien jännityskorroosiosta	Korroosionmuoto
1907	Cushman: kromaatti passivoi raudan	Korroosionesto
1907	Walker et al.: Korroosionopeus riippuu hapen pitoisuudesta	Korroosion teoria
1908	Piiseosteinen ”Tantiron” valurauta	Korroosionesto
1908	Walker: Hapenpoisto tyhjällä ja sen käyttö korroosionestoon	Korroosionesto
1908	Cushman: Sinkkikromaatti maalin korroosionestopigmenttinä	Korroosionesto
1908–10	Heyn & Bauer: Galvaaniseen korroosioon vaikuttavat tekijät.	Korroosion teoria
1909	Ensimmäinen synteettinen materiaali, bakeliitti	Korroosionesto
1910	Tafel: Vedynekehitysreaktio sähkökemiallisten potentiaalien referenssitasoksi	Sähkökemian teoria
1910	Gaines: Mikrobiologinen korroosio	Korroosionmuoto
1910	Korroosionestomaalien inhiboivat pigmentit	Korroosionesto
1910	Schoop & Morf: Terminen ruiskutus	Korroosionesto
1911	Monnartz: Kromiseostuksen vaikutus teräksen korroosionkestävyyteen	Korroosionesto
1911	Kupariseosteinen säänkestävä teräs	Korroosionesto
1911	Dantsizen: 14-16 % Cr ferriittinen ruostumatonta teräs	Korroosionesto
1912	Maanalaisten rakenteiden katodinen suojaus	Korroosionesto
1912	Maurer & Strauss: Austeniittinen CrNi ruostumatonta teräs	Korroosionesto
1913	Langmuir: Wolframin hapettuminen korkeassa lämpötilassa	Korroosion teoria
1913	Brearely: Martensiittinen ruostumatonta teräs	Korroosionesto
1914	Brearely: Ensimmäiset 50 tonnia martensiittistä ruostumatonta terästä veitsiin	Korroosionesto
1914	Becket: 25-27 % Cr ferriittinen ruostumatonta teräs	Korroosionesto
1914	Heyn: Jännityskorroosion mekanismi	Korroosion teoria

1914	Ensimmäinen suolasumutestaus sinkkipinnoitteille	Korroosion teoria, tutkimusmenetelmät
1916	Aston: Ruostekerros saa aikaan happipitoisuuseroja ja siten korroosiota	Korroosion teoria
1917	Haigh: Korroosioväsymisen mekanismi	Korroosion teoria
1919	Parsons et al: Kavitaation teoria	Korroosion teoria
1920-luku	Vernon et al.: Suhteellisen kosteuden ja epäpuhtauksien vaikutus ilmastolliseen korroosioon	Korroosion teoria
1920-luku	Sulfiitit kattilaveden hapenpoistoon	Korroosionesto
1920	Bengough et al.: Sinkinkadon mekanismi	Korroosion teoria
1921	Ensimmäinen nikkeliseos, Hastelloy B	Korroosionesto
1920-22	Tammann: Hapettumisen parabolinen ja logaritminen nopeuslaki	Korroosion teoria
1922	Krupp patentoi austeniittisten ruostumattomien terästen Mo-seostuksen	Korroosionesto
1922	Messingin As-seostus sinkinkatoa vastaan	Korroosionesto
1923	Bengough & Stuart: Alumiinin kromihappoanodisointi	Korroosionesto
1923	Pilling & Bedworth: Korkealämpötilahapettumisen teoria	Korroosion teoria
1924	Hatfield kehittää austeniittisten ruostumattomien terästen perusseoksen CrNi18-8	Korroosionesto
1924	Bengough et al.: Seosaineiden vaikutus sinkinkatoon	Korroosion teoria
1925	Whitman & Russell: Hapen vaikutus korroosioon hapoissa (kaksi eri hapetinta)	Korroosion teoria
1925	Piipronssi	Korroosionesto
1925	Hall: Kattilakiven muodostumisen syyt	Korroosionesto
1926	70:30 kupronikkeli	Korroosionesto
1927	Evans: Raudan oksidikerros saa aikaan passiivoitumisen	Passivoituminen
1927	ALCOA kehitti duralumiinin silauksen ja Alclad-materiaalin	Korroosionesto
1928	Ensimmäinen putkilinjan suojaus maaperässä ulkoisella virtälähteellä	Korroosionesto
1929	Alumiinimessinki	Korroosionesto
1930-luku	Fosfaattikemia kattilaveden käsittelyyn	Korroosionesto
1930-luku	Harvinaisten maametallien seostus korkealämpötilasovelluksiin	Korroosionesto
1930-luku	Evans et al.: Tilastollinen analyysi korroosiotutkimusten tulosten käsittelyyn	Korroosion teoria, tutkimusmenetelmät
1931	Müller: Passivoitumisen Bedeckungstheorie – malli	Passivoituminen
1931	NiCrFe-seokset Hastelloy C ja Inconel 600	Korroosionesto
1932	Evans & Hoar: Korroosiossa liuennut metallimäärä vastaa mitattua sähkömäärää Faradayn lain mukaan	Korroosion teoria
1933	US Steel alkaa valmistaa kupariseostettuja Cor-Ten säänkestäviä teräksiä	Korroosionesto

1933	Avesta alkaa valmistaa ruostumattomia duplex-teräksiä	Korroosionesto
1933	Wagner: Hapettumisen sähkökemiallinen teoria	Korroosion teoria
1933	Bain et al.: Ruostumattomien terästen raeraja-korroosion teoria	Korroosion teoria
1933	Ruostumattomien terästen Ti-stabilointi	Korroosionesto
1933	Kuhn: Teräksen suojapotentiaali maaperässä	Korroosionesto
1934	Mikrobiologisen korroosion klassinen depolarisaatioteoria	Korroosion teoria
1936	Langelierin indeksi veden kalkkitasapainolle	Korroosionesto
1936	”Cronak”-käsittely sinkin kromatointiin	Korroosionesto
1938	Wagner & Traud: Sekapotentiaaliteoria	Korroosion teoria
1938	Chyzewski & Evans: Anodiset ja katodiset inhibiitit	Korroosion teoria
1938	Bengough’n ja Evansin ryhmien ”Unified theory of corrosion”	Korroosion teoria
1938	Darsey: Ensimmäinen kosteuskaappitesti ilmastollisen korroosion tutkimiseen	Korroosion teoria, tutkimusmenetelmät
1939	ASTM B 117, neutraali suolasumukoe	Ensimmäinen standardoitu korroosiotesti
1939	Schikorr: Raudan ja sinkin jalousasteiden vaihtuminen kuumassa vedessä	Korroosionesto
1940-luku	Kasvustonestomaalien toiminnan periaatteet	Korroosionesto
1940-luku	Uhrautuvat magnesiumanodit	Korroosionesto
1940-luku	Hydratsiini kattilaveden hapenpoistoon	Korroosionesto
1940-luku	Haihtuvat amiinit lauhdelinjien suojaukseen	Korroosionesto
1940-luku	Polymeerien käyttö korroosionkestävinä materiaaleina ja pinnoitteina yleistyy	Korroosionesto
1940-luku	Kloorin ja bromin käyttö jäähdytysveden käsittelyyn	Korroosionesto
1940-luku	Korkeita lämpötiloja kestävät superseokset	Korroosionesto
1941	Ensimmäinen sinkkisilikaattipohjamaali	Korroosionesto
1942	Hickling: Potentiostaatti	Korroosion teoria, tutkimusmenetelmät
1943	Kaasufaasi-inhibiitit	Korroosionesto
1944	Ryznarin indeksi veden kalkkitasapainolla	Korroosionesto
1945	M. Pourbaixin väitös E-pH-diagrammeista	Korroosion teoria
1945	Erkautuskarkeneva ruostumaton teräs	Korroosionesto
1949	Uhlig: Ensimmäinen arvio korroosion kustannuksista	Korroosionesto
1950-luku	Epoksimaalit	Korroosionesto
1950-luku	Uhrautuvien sinkkianodien puhtausvaatimukset	Korroosionesto
1950-luku	Kalvonmuodostavat amiinit lauhdelinjien suojaukseen	Korroosionesto
1950-luku	Titaaniseokset korroosionestosovelluksiin	Korroosionesto
1950	Edeleanu: Anodinen suojaus rikkihapossa	Korroosionesto

1950	Uhlig: Kloridien aiheuttaman pistekorroosion mekanismi	Korroosion teoria
1951	Kesternich: Rikkidioksiditestin ilmastollisen korroosion arviointiin	Korroosion teoria, tutkimusmenetelmät
1956	Stern & Geary: Sekapotentialiteorian, Tafelin menetelmän ja polarisaatiovastuksen uusi tuleminen	Korroosion teoria
1960-luku	”Super” ruostumattomat teräkset	Korroosionesto
1960-luku	Uhrautuvat alumiinianodit	Korroosionesto
1960-luku	Sinkinkadon kestävät messingit käyttövesijärjestelmiin	Korroosionesto
1960-luku	Jännityskorroosion eteneminen useassa vaiheessa	Korroosion teoria
1968	Painohäviökokeiden standardointi	Korroosion teoria, tutkimusmenetelmät
1969	Lorenz & Medawar: Ruostumattomien terästen korroosionkestävyyden arviointi koostumuksen perusteella	Korroosionesto
1970-luku	Sähkökemiallinen impedanssispektroskopia	Korroosion teoria, tutkimusmenetelmät
1970-luku	Sähkökemiallinen kohina	Korroosion teoria, tutkimusmenetelmät
1976	Galvele: Pistekorroosion mekanismi	Korroosion teoria
1980-luku	ISO CORRAG, MICAT ja ICP ilmastollisen korroosion tutkimusohjelmat	Korroosionesto
1981	Macdonald et al.: Passiivikalvojen Point Defect Model –tuhoutumismekanismi	Passivoituminen

Korroosio on teknologian alue, joka käsittelee materiaaleja, ympäristöjä ja niiden vuorovaikutusta, ja jonka painotus on teknisten ratkaisujen toiminnan varmistamisessa. Korroosio alkoi aiheuttaa ongelmia teknisissä ratkaisuissa jo 1400-1600-luvuilla. Korroosion vaarallisia vaikutuksia ei havaittu, ennen kuin metalleja alettiin käyttää runsaasti rakenteisiin, koneisiin ja laitteisiin. Korroosion yleistyminen ja korroosionestomenetelmien kehittämisen alku ajoittuvat 1850-luvulle. Jo 1900-luvun alussa oltiin huolestuneita rautamalmien riittävydestä, koska yhä suurempi osa teräsrakenteista tuhoutui korroosion takia. Yhdysvalloissa vuosina 1999-2001 tehdyn arvion mukaan suorat korroosiokustannukset olivat 3,2 % bruttokansantuotteesta ja epäsuorat ainakin yhtä suuret. Vakavia onnettomuuksia, joissa korroosio on ollut merkittävä tekijä, on ollut useita. Tämä kirjallisuustutkimus on katsaus poikkitieteellisen tekniikan alan teorian ja ajattelutapojen kehitymisestä nykytilaansa.



ISBN 978-952-60-5286-1
 ISBN 978-952-60-5287-8 (pdf)
 ISSN-L 1799-487X
 ISSN 1799-487X
 ISSN 1799-4888 (pdf)

Aalto-yliopisto
Materiaalitekniikan laitos
Kemian tekniikan korkeakoulu
www.aalto.fi

**KAUPPA +
TALOUS**

**TAIDE +
MUOTOILU +
ARKKITEHTUURI**

**TIEDE +
TEKNOLOGIA**

CROSSOVER

**DOCTORAL
DISSERTATIONS**